

정도보증/정도관리

2023

(Quality Assurance/Quality Control)

1.0 개요

1.1 목적

대기오염물질을 측정·분석하는 목적은 국가적인 환경 정책의 결정, 산업체의 오염물 관리 그리고 국민의 삶의 질 관리 등에 이용하기 위한 것이다. 이와 같은 목적을 효과적으로 달성하기 위해서는 판단의 기준이 되는 측정·분석 결과가 정확해야 한다.

대기 환경 측정에 대하여 정도보증/관리를 시행하는 목적은 측정·분석 결과의 정밀·정확도 (이하 정도)를 관리하고 보증하여 국가적인 정책결정, 산업체의 오염물 관리 및 국민의 삶의 질 관리에 효율성을 기하기 위함이다.

1.2 방법

대기 환경 실험실에서 환경 시료의 분석을 수행하기 위해서는 적절한 수준의 인력, 측정·분석장비 및 실험실을 갖추어야 하며 이를 관리하기 위한 조직이 필요하다. 또한 실험실에서 측정한 결과의 총괄적인 정도보증/관리를 위해서는 경영적으로 적절한 지원과 기술적인 정도보증/관리 요건이 모두 충족되어야 한다. 실험실에서 실시할 수 있는 기술적인 면의 정도보증/관리를 위한 절차와 내용은 표 1과 같다.

환경 실험실에서 기술적인 면의 정도보증/관리를 수행하기 위해서는 측정·분석 항목별로 적절한 표준작업절차서 (SOP, standard operating procedure)를 갖추고 이에 따라서 해당 측정 항목에 대한 정도보증/관리를 실시하여야 한다. 먼저, 대상 시료에 대한 실제 측정·분석을 실시하기 전에 해당 실험실은 해당 기기 및 실험자의 능력 그리고 SOP의 유효성을 확인하여야 한다. 이러한 요소의 관리를 위하여 바탕시료의 적용 방법, 기기의 교정 방법이 검토되어야 하고, 검출한계, 정확도 및 정밀도가 확인되어야 한다.

실제의 측정을 수행하는 경우에도 SOP에 따라서, 검정곡선의 검증, 정확도 및 정밀도가 주기적으로 확인되어야 하며, 정도관리시료의 주기적인 측정·분석 결과를 이용하여 관리차트 작성에 의한 정도보증/관리가 필요하다. 특히, 구체적인 내용은 적절한 기록 매체를 사용한 기록을 통하여 차후 특정 결과의 정도보증이 요구되는 때에 추적이 가능하여야 한다.

표 1. 대기 환경 실험실의 항목별 정도보증/관리 절차

구분	작업 내용	정도보증/관리 내용
외부 정도보증/관리	외부 정도 감사 숙련도 시험	1) 실험실 현장 평가 2) 숙련도 시험
내부 정도보증/관리	표준작업절차서의 작성	정도 관리 절차의 유효성 확인 요소 1) 바탕시료 2) 검출한계 3) 정확도 4) 정밀도 5) 검정곡선의 작성 및 검증 6) 관리차트
	사전 정도보증/관리	1) 바탕시료 2) 검출한계 3) 정확도 4) 정밀도 5) 검정곡선의 작성 및 검증
	측정·분석 시 정도보증/관리	1) 바탕시료 2) 정확도 3) 정밀도 4) 검정곡선의 작성 및 검증
	관리차트 작성	1) 관리차트의 작성

이러한 실험실 내부의 정도보증/관리 절차 외에 실험실에서는 측정·분석에 대한 보다 객관적인 정도보증을 위해 외부 기관에 의해 실시되는 실험실 현장 평가/숙련도 시험 또는 정도감사 등에 참여하여야 한다.

실험실 내에서 실시하는 정도보증과 관리의 일반적인 절차를 본 규정에서 항목별로 다음과 같이 기술하였다.

- 1) 3.0 바탕시료
- 2) 4.0 검출한계
- 3) 5.0 정확도

- 4) 6.0 정밀도
- 5) 7.0 검정곡선의 작성 및 검증
- 6) 8.0 관리차트

2.0 용어정의

2.1 적용범위

본 시험기준에서는 대기 환경의 측정, 시험 및 분석 분야의 정밀·정확성을 보증/관리하기 위하여 사용하는 용어를 정의한다.

2.2 정보보증/관리 용어의 정의

2.2.1 관리차트 (control chart)

동일한 항목을 동일한 측정·분석법에 따라서 주기적으로 반복 측정한 결과를 시간에 따라 그림으로 나타낸 것으로 평균선과 한계 상하한선도 함께 나타낸다. 시간에 따른 정밀·정확성을 평가하고 편차를 확인할 수 있다.

2.2.2 (정보보증/관리를 위한) 시료군 (batch)

시료채취, 측정·분석 및 정보보증/관리에 관계되어 계획에 따라 동일한 공정으로 수행되는 측정·분석 대상. 일반적으로 환경 시료군을 20 개 이하로 취급한다.

2.2.3 (측정·분석 결과의) 완성도 (completion)

완성도는 일련의 시료군 (batch)들에 대해 모든 측정·분석 결과에 대한 유효한 결과의 비율을 나타낸 것으로 100 %가 나오지 않는다면 그 원인을 찾아 해결해야 한다.

$$\%완성도 = \frac{\text{검증확인 결과의 수}}{\text{측정분석 결과의 수}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

2.2.4 (측정·분석의) 정도관리 (QC, quality control)

측정·분석 결과의 정밀·정확도 목표를 달성하기 위한 제반 활동. 측정·분석 결과의 정확도를 확보하기 위해 수행하는 모든 검정, 교정, 교육, 감사, 검증, 유지·보수, 문서 관리를 포함한다.

2.2.5 실험실관리시료 (LCS, laboratory control sample)

측정·분석의 정도관리를 위하여 제조된 시료로서, 특히 실험실 검증의 일환으로 전처리 과정, 사용 유리기구와 기기의 이상 유무와 측정 오염물질의 오염·손실을 평가하기 위해 준비하는 시료. 정도관리시료는 방법검출한계의 10 배 또는 검정용 표준물질의 중간농도로 제조하여 일상적인 시료의 측정분석과 같이 수행하며, 관리차트를 작성하는데 이용할 수 있다. 정도관리시료 (QCS, quality control sample)도 동일한 목적으로 사용된다.

2.2.6 (측정·분석의) 정도보증 (QA, quality assurance)

측정·분석 결과가 정도목표를 만족하고 있음을 보증하기 위한 제반적인 활동. 측정·분석 결과의 정도를 확인하고 사용목적에 적합함을 증명하기 위해 측정·분석과정에서 오차 요인을 관리하는 정도관리와 얻어진 결과의 정확도를 평가하는 정도평가를 포함한다.

2.2.7 표준작업절차서 (SOP, standard operating procedure)

측정·분석방법에 대한 구체적인 절차로서 측정 담당자 이외의 직원도 준용할 수 있도록 자세히 작성된 측정 및 시험방법. 표준작업절차서는 규격에 명시된 절차나 기기회사로부터 작성된 절차를 이용할 수 있으나 정도보증에 대한 유효성 평가 내용이 포함되어 있어야 하고 문서 유효일자, 개정번호 그리고 승인자의 서명이 포함되어야 한다.

2.3 측정 용어의 정의

2.3.1 (측정) 불확도 (uncertainty)

측정결과에 관련하여 측정량을 합리적으로 추정한 값의 산포 특성을 나타내는 인자.

[주 1] 정의는 측정 불확도 표기 지침 (GUM, ISO, 1993)에 따라 인용하였다.

[주 2] 측정의 불확도를 정량적으로 적용하기 위해서는 표준불확도, 합성표준불확도,

확장불확도, 포함인자, 유효자유도 및 감응인자 그리고 통계적인 용어로서, 자유도, 정규 및 t 분포표 등의 확률분포표의 사용이 요구된다.

2.3.2 (측정값의) 분산 (dispersion)

측정값의 크기가 흩어진 정도로서 크기를 표시하기 위해 대표적으로 표준편차를 이용한다.

2.3.3 (측정의) 소급성 (traceability)

측정의 결과 또는 측정의 값이 모든 비교의 단계에서 명시된 불확도를 갖는 끊어지지 않는 비교의 사슬을 통하여 보통 국가 표준 또는 국제표준에 정해진 기준에 관련시켜 질 수 있는 특성.

[주 3] 시험분석 분야에서 소급성의 유지는 교정 및 검정곡선 작성과정의 표준물질 및 순수 물질을 적절히 사용함으로써 달성할 수 있다.

2.3.4 (측정 가능한) 양 (quantity)

정성적으로 구별되고, 정량적으로 결정될 수 있는 어떤 현상, 물체, 물질의 속성.

[주 4] 일반적인 의미의 양은 물질량의 농도, 유량, 길이, 시간, 질량, 온도, 전기저항, 등이 있다.

2.3.5 (측정의) 오차 (error)

측정 결과에서 측정량의 참값을 뺀 값.

[주 5] 오차는 계통오차와 우연오차로 구별되며, 참값은 구할 수가 없으므로 오차를 정확하게 구할 수 없다.

[주 6] 추정된 계통오차는 측정 결과의 보정을 통하여 제거되나, 참값과 오차를 정확하게 알 수 없기 때문에 이에 대한 보상도 완전할 수 없다.

2.3.6 측정 (measurement)

양의 값을 결정하기 위한 일련의 작업

[주 7] 시험분석은 화학분야의 물질량, 농도 등을 결정하기 위한 측정방법의 일종이다.

2.3.7 (양의) 참값 (true value)

주어진 특정한 양에 대한 정의와 일치하는 값

[주 8] 시험분석의 정확성을 확인하기 위하여 참값을 대신하여 불확실성이 적은 인증 표준물질의 인증값을 사용할 수 있지만, 이 값도 완전한 값은 아니다.

[주 9] 시험분석의 정확성을 확인하기 위하여 사용할 수 있는 불확실성이 적은 값으로는 인증표준물질의 인증값, 첨가 시료의 첨가 농도 그리고 회석 시료의 회석 비율 등이 있다.

2.3.8 (측정의) 편향 (bias)

계통오차 (systematic error)로 인해 발생하는 측정 결과의 치우침으로서, 시험분석 절차의 온도효과 혹은 추출의 비효율성, 오염, 교정 오차 등에 의해 발생한다.

2.4 시험분석 용어의 정의

2.4.1 검정곡선 (calibration curve)

시험분석 과정에서 기기 및 시스템의 지시값과 측정 대상의 양이나 농도를 관련시키는 곡선

2.4.2 검정곡선검증 (CCV, calibration curve verification)

검정곡선을 작성하는데 사용한 표준물질을 시료 분석 전후에 재측정하여 시간에 따른 기기 감도의 드리프트 (drift)를 관리하는 정도관리의 한 방법으로서 보통 하나의 시료군 (batch)에 대하여 1 회 이상 실시한다.

2.4.3 검출한계 (detection limit)

시험분석 대상을 검출할 수 있는 최소한의 양 또는 농도로서 적용 대상에 따라서 기기검출 한계와 방법검출한계로 구분한다.

2.4.4 교정, 검정 (calibration)

측정 및 시험·분석 과정에서 기기 및 시스템의 지시값과 측정 대상의 양이나 농도를 관련시키는 일련의 작업

2.4.5 (시료의) 균질도 (homogeneity)

시료 내에서 시험분석 대상 성분에 차이가 나는 정도. 시료의 균질성은 시료채취방법, 위치에 따라 달라진다.

2.4.6 상대검정곡선법 (internal standard calibration)

시험·분석기기 또는 시스템이 드리프트 (drift)하는 것을 보정하기 위한 방법으로, 분석 시료와 검정곡선 작성용 시료에 각각 분석 성분과 다른 성분 (내부표준물)을 일정량 첨가하고 분석하는 방법

2.4.7 표준물질 (reference material)

시험방법 및 기기의 교정을 위하여 측정 분석 대상량 또는 농도를 알고 있는 물질로서 첨가량을 알고 있는 첨가 물질, 인증표준물질 (CRM, certified reference material) 및 표준물질 (RM, reference material) 등이 있다.

2.4.8 대체표준물질 (surrogate)

화학적 시험 측정항목과 비슷한 성분이나 일반적으로 환경 시료에서는 발견되지 않는 물질로서 매질효과를 보정하거나 시험방법을 확인하고 분석자를 평가하기 위해 사용한다.

2.4.9 분취시료 (aliquots)

균질한 하나의 시료로부터 나눈 여러 개의 시료로서 시험수행 능력을 확인하거나 정밀도 등을 평가하기 위하여 사용할 수 있다.

2.4.10 매질효과 (matrix effect)

시험분석 과정에서 각각의 시료 중에 존재하는 시험분석 대상 외의 성분이나 매질의 차이에 의한 다양한 종류의 간섭 효과

2.4.11 바탕시료 (blank)

측정항목이 포함되지 않은 기준 시료를 의미하며 측정분석의 오염 확인과 이상 유무를 확인하기 위해 사용한다. 사용 목적에 따라 정제수 바탕시료 (reagent blank water), 기기 세척 (equipment rinse), 방법바탕시료 (method blank), 현장바탕시료 (field blank), 운송바탕시료 (trip blank) 등이 있다.

2.4.12 반복시료/분할시료 (replicate sample/split sample)

반복시료/분할시료는 측정의 정밀도를 확인하는데 사용되며 같은 지점에서 동일한 시간에 동일한 방법으로 채취하고 독립적으로 처리하고 같은 방법으로 측정된 둘 이상의 시료를 말한다. 시료가 만약 단지 2 개만 채취되었다면, 이를 이중시료 (duplicate sample)라고 하고, 시료채취현장에서 분리한 것을 현장분할시료 (field split sample)라고 하고, 실험실에서 분리된 것을 실험실 분할시료 (lab split sample)라고 한다.

2.4.13 스펠기체 (span gas)

교정에 사용되는 기준 기체로서 직선성이 양호한 측정·분석방법 또는 기기에 대하여 검정식의 기울기 또는 감응인자를 교정하기 위한 기체

2.4.14 (시료의) 안정도 (stability)

시료 중의 시험분석 성분이 시간이 경과하면서 변화하는 정도. 시료의 안정성은 시료 채취 용기 및 방법에 따라 달라진다.

2.4.15 유기 정제 시약 (organic free reagent)

휘발성유기화학물질들을 비롯하여 미량 화학물질이 측정항목의 방법검출한계 수준에서 측정되지 않도록 제조된 정제 시약. 유기 정제시약의 제조는 사용 목적에 따라 간섭 물질을 제거하고 확인하여야 하며 정제된 시약은 정기적으로 확인하여야 한다. 유기 정제수 (free-organic reagent water)의 경우, 증류장치, 탈이온장치, 막거름장치, 활성탄흡착 장치 등을 사용하여 용도에 맞게 제조할 수 있다.

2.4.16 정량한계 (minimum quantitation limit)

시험항목을 측정 분석하는데 있어 측정 가능한 검정농도 (calibration point)와 측정 신호를 완전히 확인 가능한 분석 시스템의 최소 수준으로서 시험분석 대상을 정량화할 수 있는 최소한의 양 또는 농도이다. 같은 의미로 최소 수준 (MLQ, minimum level, limit of quantitation, minimum level of quantification)이라는 용어로 사용되고 있다.

2.4.17 정밀도 (precision)

연속적으로 반복하여 시험분석한 결과들 상호간에 근접한 정도

2.4.18 정확도 (accuracy)

시험분석 결과가 참값에 근접하는 정도

2.4.19 제로기체 (zero gas)

측정하고자 하는 분석성분이 포함되어 있지 않은 기준 기체로서 측정·분석방법 또는 기기에 대하여 측정 범위의 바탕 시험값을 보정하기 위한 기체

2.4.20 첨가시료

시험분석의 정확성을 확인하고 매질효과를 보정하거나 교정용 시료 제작을 목적으로 첨가하여 제조되는 시료로서, 대상에 따라서 정제수 첨가시료 (reagent water spike), 매질첨가시료 (fortified sample or matrix spike), 정제용 내부표준물질 (clean-up internal standard), 주사기 첨가용 내부표준물질 (syringe spike internal standard), 시료채취용 내부표준물질 (sampling spike) 등이 있다.

2.4.21 (시험분석기기 또는 시스템의) 드리프트 (drift)

시험 분석기기나 시스템의 감도 또는 바탕 시험값 등이 변화하는 것으로서, 변화되는 정도가 단시간의 정밀도 또는 잡음 수준보다 많이 변하는 현상

2.4.22 표준물첨가법 (standard addition method)

매질효과가 큰 시험·분석방법에 대하여 매질효과를 보정하며 분석할 수 있는 방법으로, 시료를 분할하고 분석 대상 성분 (표준물)을 일정량 첨가하여 분석하는 방법

2.4.23 혼합 시료 (composite sample)

같은 시료채취 지점에서 특정한 조건 (시간과 유량)에 따라 채취하여 하나로 균질화한 혼합시료

3.0 바탕시료 (blank)

3.1 바탕시료의 사용 목적 및 종류

바탕시료는 측정·분석 항목이 포함되지 않은 기준 시료를 의미하며 측정·분석 또는 운반 과정에서 오염 상태를 확인하거나 검정곡선 작성과정에서 기기 또는 측정 시스템의 바탕값을 확인하기 위하여 사용한다.

바탕시료는 사용 목적에 따라 방법바탕시료 (method blank), 현장바탕시료 (field blank), 운송바탕시료 (trip blank), 정제수 바탕시료 (reagent water blank), 실험실바탕시료 (laboratory blank), 기기바탕시료 (equipment blank) 등이 있다.

3.2 바탕시료의 종류별 적용법

3.2.1 방법바탕시료 (method blank)

방법바탕시료는 시료와 같은 매질의 물질을 시험방법과 동일한 절차에 따라 시료와 동시에 전처리된 바탕시료이다. 따라서 방법바탕시료는 시험분석 항목이 전혀 포함되어

있지 않지만 시료와 매질이 같은 것이 확인된 시료이다. 방법바탕시료는 시험분석 과정에서 매질효과의 보정이 정확한지를 확인하거나 시약 및 절차상의 오염을 확인하기 위해 이용한다. 이러한 목적으로 사용되는 방법바탕시료를 정제수 바탕시료 (reagent water blank) 또는 실험실 바탕시료 (laboratory blank) 등으로 표현하기도 한다.

3.2.2 현장바탕시료 (field blank)

현장바탕시료는 현장에서의 채취 과정, 시료의 운송, 보관 및 분석 과정에서 생기는 문제점을 찾는 데 사용되는 시료를 말한다.

현장바탕시료를 분석한 경우, 분석 결과에는 분석하고자 하는 물질이 없는 것으로 나타나야 하며, 모든 현장 채취 시료보다 5 배 정도의 낮은 값 이하로 측정되어야 분석 과정에 문제점이 없는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 현장바탕시료는 시료 한 그룹 당 1 개 정도가 있으면 된다. 만약 분석 과정에 분해나 희석 또는 농축과 같은 전처리 과정이 포함된다면, 현장 바탕시료도 같은 전처리 과정을 거치며 전처리 과정에서의 오염을 확인하여야 한다.

3.2.3 장비바탕시료 (equipment blank)

장비바탕시료는 깨끗한 시료로서 시료채취장치의 청결함을 확인하는데 사용된다. 특히, 동일한 시료채취 기구의 재이용으로 인하여 먼저 시료에 있던 오염물질이 남아 있는지를 평가하는데 이용된다.

장비바탕시료는 정제수 등으로 만들며 규정된 시료채취장치로 채취되어 시료 통에 주입하며 다른 시료와 마찬가지로 분석한다. 장비바탕시료는 분석물질과 각각의 매질 그리고 시료채취에 사용되는 장비의 유형에 대해 20 개의 시료마다 1 개 정도를 적용해야 한다. 이 바탕시료는 시료채취 시작 전에 현장에서 준비하는데, 정제수를 적절한 용기에 담은 후 미리 세척된 장비를 이용하여 채취한다.

3.2.4 세척바탕시료 (rinsate blank)

세척바탕시료는 시료채취 장비의 청결과 손실·오염 유무를 확인하는데 사용하는 바탕시료이다.

전처리하여 용액화된 시료의 분석을 위하여 채취 장치를 정제수 (reagent water)로 세척할 경우, 이 세척수를 채취하여 세척바탕시료 (rinsate blank)로 사용한다.

3.2.5 운반바탕시료 (trip blank)

운반바탕시료는 시료의 수집과 운반 동안에 부적절하게 세척된 시료 용기 및 오염된 시약의 사용 그리고 운반 시 공기 중 오염 등을 확인하기 위한 것이다.

4.0 검출한계 (detection limit)

4.1 검출한계의 정의와 종류

검출한계 (detection limit)는 측정 항목이 포함된 시료에 대하여 통계적으로 정의된 신뢰수준 (통상적으로 99 %의 신뢰수준)으로 검출할 수 있는 최소 농도로 정의한다. 검출한계 계산은 분석장비, 분석자, 시험분석방법에 따라 달라질 수 있고, 적용 방법에 따라 방법검출한계 (MDL, method detection limit)와 기기검출한계 (IDL, instrument detection limit) 및 정량한계 (minimum quantification limit)로 나눌 수 있다.

4.2 검출한계 적용의 목적

검출한계를 계산하는 목적은 표준작업절차서 (SOP)의 유효성을 검증하거나 정도보증/관리 계획에 따라서 주기적으로 측정 결과의 정도보증을 실시하기 위함이다. 대부분의 시험방법은 모든 시험항목에 대해 초기 능력 검증 (또는 시험방법 검증)으로 방법검출한계를 계산해야 한다. 또한, 실험실에서 정한 정도보증 계획 또는 측정 항목별 SOP에 따라 정기적으로 방법검출한계를 측정하고 기록하여야 한다.

4.3 검출한계의 적용 방법

검출한계는 적용 방법에 따라 방법검출한계와 기기검출한계 및 정량한계로 나눌 수 있다. 각 적용 방법에 대한 산출 절차는 다음과 같다.

4.3.1 기기검출한계

기기가 분석 대상을 검출할 수 있는 최소한의 농도로서, 방법바탕시료 수준의 시료를 분석 대상 시료의 분석 조건에서 15 회 반복 측정하여 결과를 얻고, 표준편차 (바탕세기

의 값, s)를 구하여 2.624를 곱한 값으로서, 계산된 기기검출한계의 신뢰수준은 99 %이다.

$$\text{기기검출한계} = 2.624 \times s \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, 2.624는 자유도, 14 (15 회 측정)에 대하여 검출 확률의 99 %를 포함하는 통계적인 t 분포의 t 의 값이다.

4.3.2 방법검출한계

방법검출한계는 시료의 전처리를 포함한 모든 시험절차를 독립적으로 거친 여러 개의 시험바탕시료를 측정하여 구하기 때문에 전체 시험절차에 대한 정도관리 상태를 나타낸다. 또한 방법검출한계는 방법바탕시료를 이용하여 예측된 방법검출한계 농도의 3 배 ~ 5 배 농도를 포함하도록 제조된 7 개의 매질첨가시료를 준비하여 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차 (s)에 3.14를 곱한 값이다.

$$\text{방법검출한계} = 3.14 \times s \quad (\text{식 } 3)$$

4.3.3 정량한계

정량한계는 시험항목을 측정 분석하는데 있어 측정 가능한 검정 농도 (calibration point)와 측정 신호를 완전히 확인 가능한 분석 시스템의 최소 수준이다.

방법검출한계와 동일한 수행 절차에 의해 산출되며 정량할 수 있는 최소 수준으로 정한다. 또한 정량한계는 예측된 방법검출한계 농도의 3 배 ~ 5 배 농도를 포함하도록 제조된 7 개의 매질첨가시료를 준비하여 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차 (s)를 10 배한 값이다.

$$\text{정량한계} = 10 \times s \quad (\text{식 } 4)$$

4.3.4 방법검출한계 및 정량한계의 예시

방법검출한계와 정량한계의 예시를 위하여 표 2와 같이 흡광 광도계로 임의의 대기 환경 물질을 측정한 결과를 예시하였으며 산출 절차는 다음과 같다.

4.3.4.1 다음 중 한 가지를 사용하여 방법검출한계를 예측한다.

4.3.4.1.1 기기의 S/N 비의 신호 대 잡음비 (S/N ratio)의 (2.5 ~ 5) 배에 해당하는 농도

4.3.4.1.2 정제수를 다중 분석한 표준편차 값의 3 배에 해당하는 농도

4.3.4.1.3 감도에 있어 분명한 변화가 있는 검정곡선 영역 (즉, 검정곡선 기울기의 갑작스런 변화점 농도)

4.3.4.2 측정항목에 대해 예측된 방법검출한계의 (3 ~ 5) 배 농도를 포함하도록 7 개의 매질첨가시료를 준비하여 분석한다. 첨가 농도가 계산된 방법검출한계보다 5 배 이상일 경우 더 작은 농도를 첨가하고 방법검출한계를 재산출한다.

4.3.4.3 7 개의 다중 매질첨가시료에 대한 측정결과 (X_i)로부터 평균값 (\bar{X})과 표준편차 (s)를 각각 구한다.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (\text{식 5})$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]} \quad (\text{식 6})$$

여기서, X_i : i 번째 측정분석 값

\bar{X} : n 회 측정한 평균값

4.3.4.4 각 측정 항목의 방법검출한계와 정량한계를 계산한다. 유효 숫자는 2 개 이하로 표기한다.

$$\text{방법검출한계} = 3.14 \times s \quad (\text{식 7})$$

$$\text{정량한계} = 10 \times s \quad (\text{식 8})$$

표 2. 자외선 흡수분광법을 이용한 측정 및 검출 한계 산정의 예

표준물질 (mg/L)	흡광도 (absorbance)	계산 농도 (mg/L)
0	0.000	
1.0	0.084	
2.0	0.159	
3.0	0.242	
4.0	0.330	
검정곡선 식 ; $y = 0.0818x - 0.0006$, $R^2 = 0.9993$		
시험검출한계 시료 (0.2 mg/L)		
1	0.012	0.154
2	0.014	0.178
3	0.013	0.166
4	0.010	0.130
5	0.009	0.117
6	0.014	0.178
7	0.013	0.166
표준편차		0.024
방법검출한계 (표준편차 \times 3.14)		0.075
정량한계 (표준편차 \times 10)		0.24

4.4 방법검출한계의 적용 주기

실험실 정도보증/관리에 중요한 변경사항 (분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등)이 발생하면 관련된 모든 오염물질 항목에 대해 방법검출한계를 재시험하여 계산하고 문서화해야 한다. 추가하여 분석자는 방법검출한계 계산에 사용된 시료와 같은 농도의 시료, 실험실관리시료를 시료의 실험 때마다 측정 분석하여 방법검출한계를 규칙적으로 확인한다.

중대한 변화가 발생하지 않았지만 최소한 1 년마다 정기적으로 사용 시험방법과 분석 장비에 대한 분석자의 방법검출한계를 수행하여 계산한다.

특히, 방법검출한계를 계산하는 실험에서 정도관리를 위한 노력의 정도는 해당 분석자가 시료 분석에서 일반적으로 적용하는 수준에서 처리되어야 한다.

5.0 정확도 (accuracy)

5.1 정확도의 적용 목적

정확도는 시험분석 결과가 참값에 얼마나 근접하는가를 나타내는 척도로서 사용한다.

특히, 시료의 매트릭스가 복잡한 경우, 측정 결과에 매트릭스효과가 보정되었는지를 확인하기 위하여 적용한다.

5.2 정확도의 산출 방법

동일한 매트릭스의 표준물질을 확보할 수 있는 경우, 표준작업절차서 (SOP, standard operational procedure)에 따라 매트릭스가 유사한 표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 차이의 비율 또는 회수율로부터 구한다. 매트릭스가 유사한 표준물질을 확보할 수 없는 경우, 시료 일정량에 시험분석할 성분의 순수한 물질을 일정 농도 (C_A) 첨가한 시료를 제작하고, 첨가하지 않은 시료와 첨가시료를 각각 SOP에 따라서 분석하여 첨가시료의 분석한 결과값 (C_{AM})과 첨가하지 않은 시료의 분석값 (C_S)과의 차이 비율로부터 %로 구한다. 각각의 경우에 대한 계산식은 다음과 같다.

$$\text{정확도 (\%회수율)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 \quad (\text{식 9})$$

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{C_{AM} - C_S}{C_{AM}} \times 100 \quad (\text{식 10})$$

정확도를 산출하는데 표준물질의 확보가 어려운 경우, 이용할 수 있는 첨가시료는 정제수 첨가시료 (reagent water spike), 매트릭스첨가시료 (fortified sample or matrix spike), 정제용 내부표준물질 (clean-up internal standard), 주사기첨가용 내부표준물질 (syringe spike internal standard), 시료채취용 내부표준물질 (sampling spike) 등이 있다.

5.3 정확도의 적용 주기

시험방법에 대한 수행 능력을 확인하기 위해 각 실험실은 실험실 내의 정확도 확인을 최소한 1 년마다 1 회씩 실시하여야 한다. 또한 실험실 정도보증/관리에 중요한 변경사항 (분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등)이 발생한 경우에도 실험실의 정확도를 확인하기 위해 실시하여야 한다.

이러한 실험실에서의 정확도 관리 이외에도 각 시료군 또는 시료마다 매트릭스첨가시료 또는 내부표준물질을 이용하여 실험 과정에서의 정확도를 확인할 수 있다.

6.0 정밀도 (precision)

6.1 정밀도 적용의 목적

시험분석 결과들 사이에 상호 근접한 정도의 척도를 확인하기 위하여 적용한다. 특히, 전처리를 포함한 모든 과정의 시험절차가 독립적으로 처리된 시료에 대하여 측정 결과들을 이용한다.

6.2 정밀도 산출 방법

6.2.1 상대표준편차백분율(%RSD)

반복 시험하여 얻은 결과들을 % 상대표준편차(%RSD, % relative standard deviation)로 표시한다. 연속적으로 n 회 측정한 결과 ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$)를 얻고, 평균값이

\bar{x} 로 계산되어 표준편차가 $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ 로 계산된 경우, 정밀도는 다음과 같다.

$$\text{정밀도} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (\text{식 } 11)$$

[주 10] 정밀도를 표준편차, 상대표준편차, 분산, 추정 범위 및 차이로 표시할 수 있으나, % 상대표준편차로 표시하는 것을 기본으로 한다.

[주 11] % 상대표준편차는 통계학의 변동계수 (CV, coefficient of variation)와 같은 값을 갖는다.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \%$$

정밀도를 산출하기 위해서, 이중시료 (duplicate sample), 매질첨가이중시료 (fortified duplicate samples or matrix spike duplicates), 반복시료 (replicate sample), 분할시료 (split samples) 등을 이용할 수 있다.

6.3 정밀도의 적용 주기

시험방법에 대한 수행 능력을 확인하기 위해 각 실험실은 실험실 내의 정밀도 확인을 최소한 1 년마다 1 회씩 실시하여야 한다. 또한 실험실 정도보증/관리에 중요한 변경사항 (분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험방법 변경 등)이 발생한 경우에도 실험실의 정밀도를 확인하기 위해 실시하여야 한다.

이러한 실험실에서의 정밀도 관리 이외에도 각 시료군마다 1 개의 이중시료 또는 매질첨가이중시료를 이용하여 실험 과정에서의 정밀도를 확인할 수 있다.

7.0 검정곡선의 작성 및 검증 (preparation and verification of calibration curve)

7.1 교정의 목적

특정의 기기 또는 시험방법은 측정 대상 항목의 양이나 농도를 직접 나타내지 않고, 상응하는 반응값을 나타내게 된다. 따라서 이 반응값을 측정 대상의 양이나 농도로 환산하기 위해서 교정을 수행한다.

7.2 교정 방법

교정은 이용하는 표준의 양 또는 표준기준물의 숫자에 따라서 한 점 교정, 두 점 교정 및 다점 교정으로 구분하며, 일반적으로 시험분석에서는 다점 교정으로부터 얻은 측정량과의 관계 곡선을 검정곡선이라 한다.

교정 과정에서 직선 교정식의 기울기, 즉 표준물질의 값에 대한 반응값을 감응인자 (RF, response factor)라고 하고 내부표준물질의 감응인자에 대한 비를 상대감응인자 (RRF, relative response factor)라 한다. 또한, 매질효과를 보정하면서 측정하는 방법으로서 표준물첨가법 (standard addition method)이 있고, 기기나 시스템의 드리프트 (drift)를 보정하면서 측정하기 위한 상대검정곡선법 (internal standard calibration)이 있다.

7.2.1 감응인자

교정 과정에서 바탕선을 보정한 직선 교정식의 기울기, 즉 표준물질의 값 (C)에 대한

반응값 (R)을 감응인자 (RF, response factor)라고 하고, 표준물질을 하나 사용하여 교정하는 경우 다음과 같이 구한다.

$$RF = \frac{R}{C} \quad (\text{식 12})$$

표준물질을 하나 이상 사용하여 교정하는 경우, 감응인자는 기울기에 해당한다.

[주 12] 내부표준물질의 감응인자에 대한 비율을 상대감응인자 (relative response factor, RRF)라 한다.

7.2.2 절대검정곡선법 (external standard calibration)

분석기기 및 시스템을 교정하기 위하여 검정곡선을 작성하여야 한다. 이때, 검정곡선 작성용 시료는 시료의 분석 대상 원소의 농도와 매질이 비슷한 수준에서 제작하여야 한다. 특히, 검정곡선 작성시료는 시료와 같은 수준으로 매질을 조정하여 제조하여야 하며 시험 절차는 다음과 같다.

7.2.2.1 검정곡선의 직선이 유지되는 경우 검정곡선 작성용 시료는 (3 ~ 5) 개, 그렇지 못한 경우에는 분석 범위 내에서 (5 ~ 6) 개를 사용한다.

7.2.2.2 이와 같이 제조한 n 개의 검정곡선 작성용 시료를 분석기기 또는 시스템으로 측정하여 지시값과 제조 농도의 자료를 각각 얻는다.

7.2.2.3 n 개의 시료에 대하여 제조 농도와 지시값 쌍을 각각 $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ 라 하고, 그림 1과 같이 농도에 대한 지시값의 검정곡선을 도식한다.

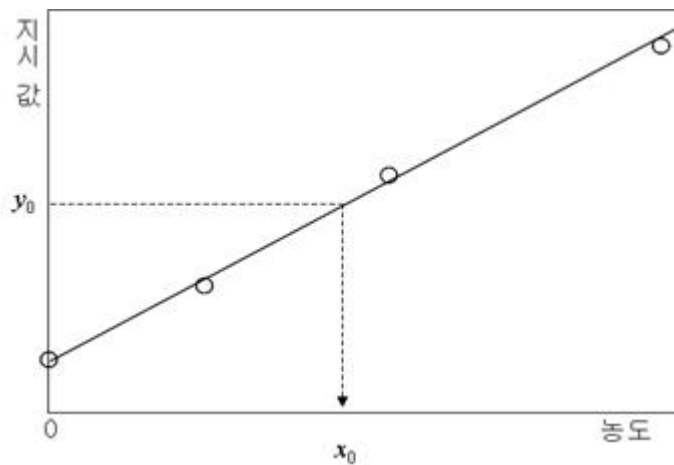


그림 1. 검정곡선

7.2.2.4 검정곡선 작성용 시료의 농도와 지시값의 상관성이 1차식으로 표현할 수 있는 경우, 다음과 같이 1차식의 검정곡선식을 설정한다.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x \quad (\text{식 } 13)$$

여기서, y 는 지시값, x 는 농도이고, a_0 , a_1 는 계수로서 회귀식의 계산 절차에 따라 다음과 같은 식으로부터 산출한다.

$$a_0 = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (\text{식 } 14)$$

$$a_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (\text{식 } 15)$$

7.2.2.5 시료의 농도는 시료 측정의 지시값을 검정곡선 식에 대입하여 계산한다.

[주 13] 일반적인 n 차식의 검정곡선식은 다음과 같으며, 컴퓨터 전용 계산표 (spreadsheet) 프로그램을 이용하여 검정곡선의 계수를 구하여 적용한다.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_n \cdot x^n$$

검정곡선을 작성하는 경우, 검정곡선의 적합한 정도를 결정계수 (R^2 , coefficient of determination)로 표시하며 계산방법은 다음과 같다.

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (\text{식 16})$$

여기서, $SST = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$

$$SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

\hat{y}_i : 표준물질과 검정곡선식으로부터 역으로 계산하여 추정한 반응값

\bar{y} : 반응값의 총 평균

결정계수는 상관계수의 제곱으로 계산되며, 0 ~ 1 사이의 값을 가지고, 검정곡선에 잘 맞는 경우 1의 값을 가진다.

[주 14] 일반적으로 결정계수는 컴퓨터 전용 계산표 (spreadsheet) 프로그램을 이용하여 적용한다.

[주 15] 상관계수 (r)는 결정계수의 제곱근으로서, -1에서부터 1까지의 값을 갖는다.

7.2.3 표준물첨가법 (standard addition method)

매질효과가 큰 시험분석방법에 대하여 분석 대상 시료와 동일한 매질의 표준시료를 확보하지 못하여 정확성을 확인하기 어려운 경우에 매질효과를 보정하며 분석할 수 있는 방법이다. 이 방법은 특별한 경우를 제외하고는 검정곡선의 직선성이 유지되고, 바탕값을 보정할 수 있는 방법에 적용이 가능하며 시험 절차는 다음과 같다.

7.2.3.1 먼저, 분석 대상 시료를 n 개 (통상 3 개 ~ 4 개)로 소분한 다음, 분석하고자 하는 대상 성분의 순수한 물질을 일정한 농도의 0 배, 1 배, …, $n - 1$ 배로 각각의 소분 시료에 첨가한다.

7.2.3.2 이와 같이 제조한 n 개의 첨가 시료를 분석기기 또는 시스템으로 측정하여 지시값과 첨가 농도의 자료를 각각 얻는다. 이 때, 첨가 시료의 지시값은 항상 바탕값이 보정 (바탕시료 및 바탕선의 보정 등)된 값을 사용하여야 한다.

7.2.3.3 n 개의 시료에 대하여 첨가농도와 지시값 쌍을 각각 $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ 라 하고,

그림 2와 같이 첨가 농도에 대한 지시값의 검정곡선을 나타내면, 시료의 농도는 $|x_0|$ 이다.

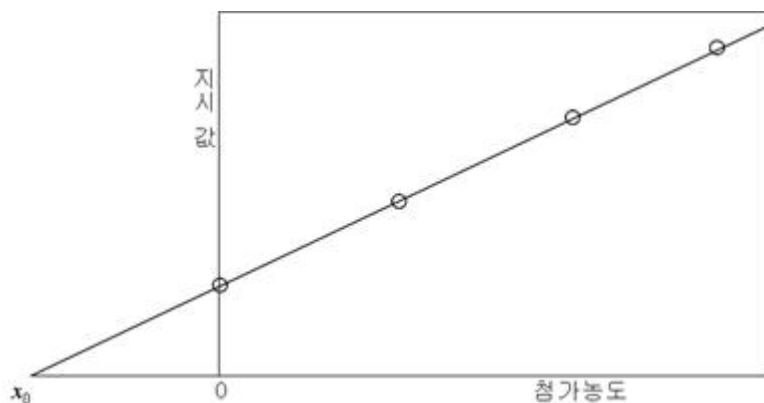


그림 2. 표준물첨가법에 의한 검정곡선

7.2.3.4 시료의 농도를 구하기 위한 농도의 직선식을 다음과 같이 설정한다.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x \quad (\text{식 } 17)$$

여기서, y 는 지시값, x 는 첨가농도이고, 계수는 1차식의 검정곡선 식과 같은 방법으로 각각 다음과 같이 구한다.

$$a_0 = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (\text{식 } 18)$$

$$a_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (\text{식 } 19)$$

따라서, 시료의 농도는, $|x_0| = \left| \frac{y_0 - a_0}{a_1} \right|$ 이다.

7.2.4 상대검정곡선법 (internal standard calibration)

시험분석기기 또는 시스템의 변동이 있는 경우 이를 보정하기 위한 방법의 하나이다. 시험분석하려는 성분과 다른 순수 물질 성분 일정량을 내부표준물질로서 분석 대상 시료와 검정곡선 작성용 시료에 각각 첨가한 다음, 각 시료의 성분과 내부표준물질로

첨가한 성분의 지시값을 측정하여 분석한다. 내부표준물질로는 시험분석방법이나 시스템에서의 변동성이 분석 성분과 비슷한 것을 선정한다. 또한 내부표준물질로 시료 중에 이미 일정량 존재하는 성분을 이용할 수도 있으며 그 절차는 다음과 같다.

7.2.4.1 순수한 내부표준물질 일정량을 분석 대상 시료와 검정곡선 작성용 시료에 각각 첨가한다. 첨가 성분은 분석 대상의 원소와 비슷한 변동성을 가져야 하며, 시험분석 대상 성분의 기기 지시값과 비슷한 지시값 수준이 되도록 한다.

7.2.4.2 시험분석기기 또는 시스템을 이용하여 분석 시료와 검정곡선 작성용 시료에 대하여 각각 내부표준물질과 측정 성분의 지시값을 측정한다.

7.2.4.3 검정곡선 작성을 위하여 가로축에 성분 농도 (C_x)와 내부표준물 농도 (C_s)의 비 (C_x/C_s)를 취하고 세로축에는 분석 성분의 지시값 (R_x)과 내부표준물질의 지시값 (R_s)의 비 (R_x/R_s)를 취하여 그림 3과 같이 작성한다.

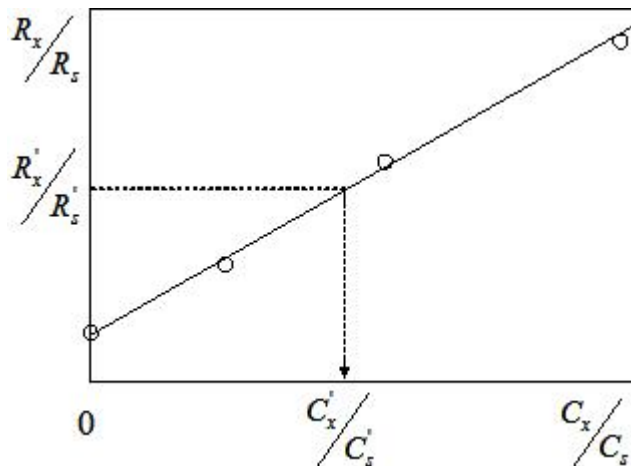


그림 3. 상대검정곡선법에 의한 검정곡선

7.2.4.4 시험분석할 시료의 농도는 시험분석기기 또는 시스템으로부터 측정된 시료 성분의 지시값 (R_x')와 내부표준물질의 지시값 (R_s')의 비 (R_x'/R_s')를 측정하고 검정곡선으로부터 분석 성분의 농도 (C_x')와 내부표준물질 (C_s')의 비 (C_x'/C_s')를 계산한다.

7.2.4.5 측정된 비율 (C_x'/C_s')에 분석 시료에 첨가된 내부표준물질의 농도 (C_s')를 곱하여 시료의 농도 (C_x')를 계산한다.

[주 14] 상대검정곡선법에 따라서 시료를 측정할 경우, 기기의 드리프트 (drift) 보정이 이루어진 것이므로, 드리프트 (drift) 보정에 관한 정확도의 % 상대표준편차를 0 %로 할 수 있다.

[주 15] 감응인자를 이용하여 분석하는 경우, 내부표준물질의 감응인자에 대한 비를 상대감응인자 (RRF, relative response factor)라 한다.

7.3 검정곡선검증 (calibration curve verification)

시험분석 하는 동안 기기나 시스템의 감도 또는 바탕 값 등이 변화하는 것을 검증하거나 보정하기 위해서는 검정곡선 작성시료의 측정 시점과 시료의 측정 시점에 따른 기기나 시스템 변화를 확인할 수 있어야 한다. 검정곡선을 작성하고 검증하는 방법은 다음과 같다.

7.3.1 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 준비하여 측정한다.

7.3.2 측정 값이 검정곡선 작성 시의 지시 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 다만 개별 시험기준에서 관리기준을 별도로 제시하는 경우에는 개별 시험기준의 관리기준을 따른다.

7.3.3 측정 값이 관리기준 범위를 넘어서는 경우에는 검정곡선을 다시 작성한다.

7.3.4 검정곡선검증 주기는 시료 20 개 단위로 검증하거나 시료군 (batch)별로 실시하되, 시료군 (시료 20 개 이내)이 1 개 일 경우에는 검정곡선검증을 생략할 수 있다. 다만, 분석시간이 긴 경우에는 8 시간 간격으로 실시한다.

8.0 참고자료

8.1 환경시험 · 검사 QA/QC 핸드북 제2판, 국립환경과학원, (2011)