

표준물질의 인증 및 사용

- Certification and Use of Reference Materials -

최성운 *
Choi Sung Woon

Abstract

This paper presents contents of certificates, and use for reference materials. This study also introduces general requirements for the competence of reference material producers. Lastly this paper shows general and statistical principles for certification of reference materials.

Keywords : Reference Materials, Certificates, Use, Statistical Principles

1. 서론

- 표준물질의 인증
- 인증서와 라벨의 형식
- 교정 및 인증 물질
- 표준물질의 사용
- 표준물질 기관 자격
- 측정 불확도의 평가
- 균질성 연구
- 안정성 연구
- 특성값의 결정
- 공동분석에 근거한 특성값

2. 표준물질의 인증

2.1 정의[1]

* 경원대학교 산업공학과 교수

2.1.1 측정 및 시험 관련 용어

- a)인증값(Certified Value)
- b)비인증값(Uncertified Value)
- c)합의값(주어진양의)[Consensus Value(of a given quality)]
- d)측정 불확도(Uncertainty of Measurement)
- e)정밀도(성)(Precision)
- f)정확도(성)(Accuracy)
- g)채택된 기준값(Accepted Reference Value)
- h)소급성(Traceability)
- i)시험소 간 시험(Interlaboratory Test)
- j)기준방법(Reference Method)

2.1.2 표준물질의 인증 및 발행 관련 용어

- a)표준물질의 인증(Certification of a Reference Material)
- b)표준물질 인증서(Reference Material Certificate)
- c)인증 보고서(Certification Report)
- d)인증기관(Certifying Body)
- e)인증 표준물질 생산기관(Certified Reference Material Producer)

2.2 인증서[2]

2.2.1 인증서의 표제

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| a)일반사항 | j)균질도 수준 |
| b)인증기관의 명칭 및 주소 | k)인증값 및 불확도 |
| c)문서의 제목 | l)소급성 |
| d)물질의 명칭 | m)개별 시험소 또는 방법에서 얻는 값 |
| e)표준물질 코드 및 배치 번호 | n)비인증값 |
| f)인증 표준물질의 설명 | o)인증일 |
| g)의도된 용도 | p)유효기간 |
| h)표준물질의 올바른 사용을 위한 지침 | q)추가정보 |
| i)위험한 상황 | r)인증자의 이름 및 서명 |

2.2.2 인증서의 필수적인 내용의 요약

- a)물질의 명칭
- b)생산 기관 및 물질에 대한 생산 기관의 코드
- c)물질에 대한 일반적인 설명
- d)의도된 용도

- e)적합한 사용에 대한 지침
- f)적절한 보관 조건에 대한 지침
- g)각각의 불확도 기술을 동반하는 인증된 특성값
- h)특성값 획득에 사용된 방법(들)(값이 측정 방법에 의존할 경우, 모든 세부 사항과 함께)
- i)해당되는 경우, 유효 기간

2.3 교정 및 인증 물질[3]

2.3.1 화학 분석에서 교정 절차의 선택

- a)분석 절차의 유형
 - 유형1. 관련되는 물리적 및 화학적 매개 변수를 지배하는 법칙의 기초하에 정해진 계산을 실시함으로써 분석 중에 얻어진 다음과 같은 측정값을 이용하여 예측 한 결과를 얻는것
 - 유형2. 적절한 작업영역에서 감응하는 것으로 인지되는 검출 시스템을 이용하여, 알고있는 함량의 교정용 시료와 분석하고자 하는 시료의 함량을 비교
 - 유형3. 분석하고자 하는 시료를 검출 시스템을 사용하여 교정용 시료와 비교
- b)기타방법

2.3.2 교정의 절차

- a) 유형1의 방법
 - :계산에 의한 분석 결과를 확립하기 위하여 그 측정값이 필요로 하는 개개의 양을 확인하는 것
- b) 유형2의 방법
 - :작업용 표준물질은 보다 많은 양의 회석제로 회석된 정해진 분석종으로 구성
- c) 유형3의 방법
 - :매트릭스 효과에 민감하므로 사용하는 교정 절차는 이러한 효과를 고려
- d)일반적 주의

2.3.3 인증 표준물질(CRMs)의 선택

2.3.4 사내 표준물질(In-house RMs)의 사용

2.4 표준물질의 사용[4]

2.4.1 일반 시험실에 의한 측정 프로세스의 정밀도 및 진도의 체크

- a)일반, b)중복 측정 횟수, c)인증 표준물질, d)측정, e)정밀도의 평가

판정:

$\chi_0^2 \leq \chi_{table}^2$: 측정 프로세스는 요구와 동등한 정밀도가 아니라는 증거는 없다.

$\chi_0^2 > \chi_{table}^2$: 측정 프로세스는 요구와 동등한 정밀도가 아니라는 증거가 있다.

f)진도의 평가

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D, \quad \sigma_D^2 = \sigma_{Lm}^2 + \frac{s_w^2}{n}, \quad -a_2 - 2\sigma_{Lm} \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_{Lm}$$

2.4.2 실간 측정 계획에 의한 측정 프로세스의 평가

a)일반 b)참가 시험실의 수 P 및 시험실당 중복 측정 횟수

c)시험

i)일반

ii)인증 표준물질의 체크 및 배포

iii)측정

iv)정밀도의 평가

⊕일반

⊕실내정밀도

$$\chi_0^2 = \left(\frac{s_w}{\sigma_{w0}} \right)^2, \quad \chi_0^2 \text{를 } \chi_{table}^2 = \frac{\chi_{p(n-1), 0.95}^2}{p(n-1)} \text{와 비교}$$

판정:

$\chi_0^2 \leq \chi_{table}^2$: 측정 프로세스는 실내 정밀도가 요구값보다 좋지 않다는 증거는 없다.

$\chi_0^2 > \chi_{table}^2$: 측정 프로세스의 실내 정밀도가 요구값보다 좋지 않다는 증거가 있다.

⊕실간 정밀도

$$\chi_0^2 = \frac{s_w^2 + ns_{Lm}^2}{\sigma_{w0}^2 + n\sigma_1^2}, \quad \chi_0^2 = \frac{ns_{Lm}^2}{n\sigma_L^2} = \frac{s_{Lm}^2}{\sigma_L^2}, \quad \chi_{table}^2 = \frac{\chi_{(p-1), 0.95}^2}{p-1} \text{와 비교}$$

판정:

$\chi_0^2 \leq \chi_{table}^2$: 측정 프로세스의 실간 표준 편차가 요구값보다 좋지 않다는 증거는 없다.

$\chi_0^2 > \chi_{table}^2$: 측정 프로세스의 실간 표준 편차가 요구값보다 좋지 않다는 증거가 있다.

v)진도의 평가

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D, \quad \sigma_D^2 = \frac{s_{Lm}^2 + s_w^2/n}{p}$$

2.5 표준물질 기관 자격[5]

2.5.1 조직 및 경영 조건

- a)품질 시스템 요건: 일반사항, 품질방침, 품질 시스템
- b)조직 및 경영
- c)문서 및 정보 관리: 일반사항, 문서 승인 및 발행, 문서변경
- d)의뢰, 입찰 및 계약검토 e)협력 기관 활용 f)서비스 및 물품 구매 g)고객 피드백
- h)부적합 표준 물질 관리
- i)시정조치: 일반사항, 원인분석, 시정조치, 시정 조치에 대한 추적, 결과
- j)예방조치 k)기록: 일반사항, 품질기록, 기술기록, 기록 및 보고서
- l)내부감사 m)경영검토

2.5.2 기술 및 생산 요건

- a)경영진, 기술 인력 및 훈련 b)협력기관 c)생산계획 d)생산통제 e)환경 f)물질취급 및 보관 g)유통 후 서비스 h)물질제조 i)균질성 및 안정성 평가 j)측정방법 k)측정장비 l)소급성 및 유효성 확인 m)데이터 평가 n)특성화 o)특성값 및 불확도 부여 p)인증서 및 사용자를 위한 정보

3. 표준물질 통계적 원칙[6]

3.1 측정 불확도의 평가

3.1.1 (인증) 표준물질 특성값의 불확도 평가의 기초

3.1.2 배치 인증의 기본 모델

$$x_{CRM} = x_{char} + \delta x_{bb} + \delta x_{lts} + \delta x_{sts}, \quad u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2}$$

3.1.3 불확도의 요인

3.1.4 분포함수 문제

3.1.5 비율의 사용

3.1.6 포함 인자의 선정

3.1.7 재인증

3.2 균질성 연구

3.2.1 서문

3.2.2 물질

3.2.3 균질성의 개념

3.2.4 실행

3.2.5 측정

3.2.6 통계적으로 유효한 샘플링 계획 및 추세 분석

3.2.7 분산 분석법을 이용한 균질성 연구의 평가

$$Y_{ij} = \mu + A_i + \varepsilon_{ij}, \quad s_a^2 = \frac{M_{among} - M_{within}}{n_0}, \quad n_0 = \frac{1}{a-1} \left[\sum_{i=1}^a n_i - \frac{\sum_{i=1}^a n_i^2}{\sum_{i=1}^a n_i} \right]$$

3.2.8 병 간 균질성 연구

$$s_{bb}^2 = s_a^2 \frac{M_{among} - M_{within}}{n_0}$$

3.2.9 측정 방법의 불충분한 반복성

$$\frac{M_{among} - M_{within}}{n} \leq u_{bb}^2 \leq s_{bb}^2 + \frac{s_r^2}{n_0}, \quad u_{bb}^* = \sqrt{\frac{M_{within}}{n}} 4 \sqrt{\frac{2}{v_{M_{within}}}}$$

3.2.10 병 내 균질성

3.3 안정성 연구

3.3.1 (불)안정성의 형태

3.3.2 실험의 설계

3.3.3 결과의 평가

a) 추세 분석

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}, \quad b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$$

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i,$$

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}, \quad s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2},$$

$$V(b_0) = V(\bar{Y} - b_1 \bar{X}) = s^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \right] = \frac{s^2 \sum_{i=1}^n X_i^2}{n \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

b) 추세가 없는 경우의 불확도 평가

$$u^2(y_{ijk}) = s_{stab}^2 + s_{bb}^2 + s_r^2, \quad u^2(y_{ijk}) = s_{stab}^2 + s_{\sqrt{}}^2 + s_{bb}^2 + s_r^2$$

c) 안정성 모니터링(monitring)

- 실험
- 불확도 평가

$$u_{mon} = \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{meas}^2}, \quad |x_{CRM} - x_{meas}| \leq k\sqrt{u_{CRM}^2 + u_{meas}^2}$$

d) 장기 안정성과 관련된 유효 기간의 결정

$$Y(b_0, b, X) = Y_0(1 + b'X)$$

$$u^2(Y) = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)^2 \cdot u^2(Y_0) + \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)^2 \cdot u^2(X) + \left(\frac{\partial Y}{\partial b'}\right)^2 \cdot u^2(b'), \quad u_{ts} = Y_0 X u_b$$

3.4 특성값의 결정

3.4.1 개요

3.4.2 소급성 정립

3.4.3 물리적 특성의 인증

3.4.4 화학조성을 위한 인증 표준 물질

a) 순도 인증 표준 물질

$$y = 1 - \sum_{i=1}^k x_i, \quad u^2(y) = \sum_{i=1}^k u^2(x_i)$$

b) 합성 인증 표준 물질 및 혼합가스

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{grav}^2 + u_{ver}^2 + u_{tb}^2 + u_{ts}^2}$$

$$y_k = \frac{\sum_{A=1}^b \left(\frac{x_{k,A} m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} M_i} \right)}{\sum_{A=1}^b \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} M_i} \right)}$$

$$|y_{grav} - y_{ver}| \leq 2\sqrt{u_{grav}^2 + u_{ver}^2}$$

c) 블랭크 및 블랭크 매질 첨가

3.4.6 관례적인 특성의 인증

3.5 공통 분석에 근거한 특성값

3.5.1 기본개념

a) 일반 b) 공동 분석의 일부로서 균일성의 확인

3.5.2 공동 분석 기관

a) 일반 b) 계획 c) 필요한 결과 수 d) 포장 단위의 수와 반복 측정 횟수
e) 측정 방법 f) 결과 보고

3.5.3 개별적인 불확도 표현을 포함하는 결과의 처리

$$u_{char} = \sqrt{u_I^2 + u_{II}^2 + u_{III}^2 + u_{IV}^2}, \quad \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_p \end{pmatrix} a, \quad U(Y) = \begin{pmatrix} u^2(y_1) & u(y_1, y_2) & \dots & u(y_1, y_p) \\ u(y_2, y_1) & u^2(y_2) & \dots & u(y_2, y_p) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u(y_p, y_1) & u(y_p, y_2) & \dots & u^2(y_p) \end{pmatrix}$$

$$, \quad \phi(\hat{a}) = (y - X\hat{a})^T V^{-1} (Y - X\hat{a}), \quad \hat{a} = CX^T V^{-1} y, \quad C = (X^T V^{-1} X)^{-1}, \quad U(a) = C$$

3.5.4 개별적인 불확도 명시가 없는 결과의 처리

- a) 결과의 표현 b) 기술적으로 유효하지 않은 결과
c) 결과의 빈도 분포: 측정 방법1, 측정 방법2
d) 통계적으로 유효하지 않은 결과
e) 데이터 분석에서의 지분화된 우연 효과(Nested Random Effect)
: 이원 분산 분석법

$$x_{ijk} = \mu + A_i + B_{ij} + \varepsilon_{ijk}, \quad s_L = \sqrt{\frac{\text{Var}(A_i)}{n_0}}, \quad \bar{Y} = \frac{1}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} \sum_{k=1}^{n_{ij}} Y_{ijk},$$

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{\text{Var}(B_{ij})}{n_0}}, \quad s_L = \sqrt{\frac{\text{Var}(\varepsilon_{ijk})}{n_0}}$$

$$\text{Var}(\varepsilon_{ijk}) = M_{within}$$

$$\text{Var}(B_{ij}) = \frac{M_{B-A} - A_{within}}{n_0}$$

$$\text{Var}(A_i) = \frac{M_{among} - n'_0 \text{Var}(B_{ij}) - \text{Var}(\varepsilon_{ijk})}{(nb)_0}$$

$$M_{among} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i (\bar{Y}_A - \bar{Y})^2}{p-1}$$

$$M_{B-A} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} (\bar{Y}_B - \bar{Y}_A)^2}{\sum_{i=1}^p b_i - p}$$

$$M_{within} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (Y_{ijk} - \bar{Y}_B)^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \sum_{i=1}^p b_i}$$

$$n_0' = \sum_{i=1}^p \left(\frac{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{b_i} \right) - \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}}$$

$$n_0 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \sum_{i=1}^p \left(\frac{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}} \right)}{\sum_{i=1}^p b_i - p}$$

$$(nb)_0 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p \left(\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} \right)}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}}}{p-1}$$

f) 데이터 분석에서 지분화된 우연 효과(Nested Random Effect): 일원 분산 분석법

$$x_{ij} = \mu + A_i + \varepsilon_{ij}$$

$$\bar{\bar{Y}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^p n_i} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} Y_{ij}$$

$$s_r^2 = M_{within}$$

$$s_r^2 = \frac{M_{among} - M_{within}}{n_0}$$

$$M_{among} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i (Y_i - \bar{Y})^2}{p-1}$$

$$M_{within} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (Y_{ij} - Y_i)^2}{\sum_{i=1}^p n_i - p}$$

g) 다른 레이아웃

$$\bar{Y} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p Y_i$$

$$s^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (Y_i - \bar{Y})^2$$

$$U_{char} = \frac{s}{\sqrt{p}}$$

3.5.5 특성값에 대한 합성 표준 불확도

$$\bar{X} = \sum W_i X_i$$

$$u^2(\bar{X}) = u_{char}^2 = \sum w_i^2 u^2(x_i)$$

4. 결론

- 표준 물질의 인증 : 측정 및 시험 관련 용어
- 인증서와 라벨의 형식 : 인증서의 표제, 인증서의 필수적 내용 요약
- 교정 및 인증 물질 : 화학 분석에서 교정절차의 선택, 교정절차, 인증 표준물질(CRMs)의 선택
- 표준물질의 사용 : 일반 시험실에 의한 측정 프로세스의 정밀도 및 진도의 체크, 실간 측정 계획에 의한 측정 프로세스의 평가
- 표준물질 기관 자격 : 조직 및 경영 요건, 기술 및 생산 요건
- 측정 불확도의 평가 : 표준물질 특성값의 불확도 평가의 기초, 불확도의 요인 분포 함수 문제

- 균질성 연구 : 균질성의 개념, 통계적으로 유효한 샘플링 계획 및 추세 분석
- 안정성 연구 : 안정성의 형태, 결과의 평가
- 특성값의 결정 : 소급성 정립, 화학 조성을 위한 인증 표준물질
- 공동 분석에 근거한 특성값: 공동분석의 일부로서 균일성의 확인, 개별적인 불확도 표현을 포함하는 결과의 처리

5. 참 고 문 헌

- [1] KS A ISO Guide 30 : 표준물질 관련 용어 및 정의, 한국표준협회, 2005.
- [2] KS A ISO Guide 31 : 표준물질-인증서 및 라벨의 내용, 한국표준협회, 2005.
- [3] KS A ISO Guide 32 : 분석 화학에서의 교정 및 인증 표준물질의 사용, 한국표준협회, 2005.
- [4] KS A ISO Guide 33 : 인증 표준물질의 사용, 한국표준협회, 2005.
- [5] KS A ISO Guide 34 : 표준물질 생산기관의 자격에 대한 일반요건, 한국표준협회, 2005.
- [6] KS A ISO Guide 35 : 표준물질의 인증-일반적 및 통계적 원칙, 한국표준협회, 2005.