

정도관리/정도보증 (quality control/assurance)

2018

1.0 개요

1.1 목적

악취측정의 정도관리/정도보증은 측정·분석결과의 정밀·정확도를 관리하고 보증하는 것을 그 목적으로 한다. 시료에 포함되는 측정·분석 대상물질들은 각종 요인에 의해 다양한 성상 및 농도 분포로 되어 있다. 따라서, 측정에 있어서 일정 정밀도를 확보하기 위해서는 시료채취부터 분석, 정량, 결과 산출까지 정확한 정도관리가 이루어져야 한다. 이를 위하여 분석기관은 표준작업절차서 (SOP, standard operating procedure), 측정·분석기기의 성능의 평가와 유지관리, 내부정도관리, 표준물질의 관리, 인력관리, 교육, 데이터의 관리 및 평가, 측정신뢰성의 평가 등을 포함하는 정도관리계획을 수립하여 시행한다. 또한, 측정·분석방법의 정도 확인을 위하여 실제의 측정·분석에 앞서 그 타당성을 검증해 두어야 한다. 또한, 외부정도관리프로그램에 참여하여 측정·분석과정에 대한 정밀도 및 정확도를 평가하여야 한다.

1.2 적용범위

이 규격은 악취공정시험기준의 측정·분석결과에 영향을 미치는 정도관리/정도보증 및 목표 설정의 일반적인 절차에 적용한다.

2.0 정도관리 요소

측정·분석기기는 목적에 따라 측정·분석조건을 설정하고 시료의 측정이 가능하도록 조절한다. 이때, 요구되는 감도와 검정곡선의 직선성, 그리고 안정성 등 이외에 측정오차를 일으키는 방해유무 등 충분히 신뢰할 수 있는 측정이 가능한지 확인해야 한다. 또한 봉우리 오븐 온도와 주입구 온도, 검출기 온도, 운반 기체 유량 등의 조건을 설정하고, 검출기가 안정해져서 직선성이 확보되어 있는지, 측정·분석 대상물질의 유지시간이 적절한 범위에 있는지, 봉우리가 충분히 분리되는 지 여부를 확인한다.

2.1 바탕시료

2.1.1 방법바탕시료

방법바탕시료 (method blank)란 시료와 유사한 매체를 선택하여 추출, 농축, 정제 및 측정·분석과정에 따라 측정한 것을 말한다. 이로부터 매체, 실험절차, 시약 및 측정·분석기기 등으로부터 발생하는 오염물질을 확인할 수 있다.

2.1.2 시약바탕시료

시약바탕시료 (reagent blank)란 시료를 사용하지 않고 추출, 농축, 정제 및 측정·분석과정에 따라 모든 시약과 용매를 처리하여 측정한 것을 말한다. 이로부터 실험절차, 시약 및 측정·분석기기 등으로부터 발생하는 오염물질을 확인할 수 있다.

2.2 검정곡선

검정곡선 (calibration curve)은 측정·분석 대상물질의 농도변화에 따른 반응 (response)을 나타낸 것으로서 시료 중 측정·분석 대상물질의 농도를 포함하도록 범위를 설정한다. 검정곡선 작성용 표준물질은 가급적 시료의 매체와 비슷하게 제조하여야 한다.

2.2.1 절대검정곡선법

절대검정곡선법 (external standard method)이란 시료의 농도와 반응과의 관계 (relationship)를 검정곡선 식에 대입하여 작성하는 방법이다.

2.2.1.1 검정곡선은 직선성이 유지되는 농도범위 내에서 제조농도 3개 ~ 5개를 사용한다.

2.2.1.2 제조한 n개의 검정곡선 작성용 표준물질을 분석하여 농도와 지시값의 데이터를 각각 얻는다.

2.2.1.3 n개의 시료에 대하여 농도와 지시값 쌍을 각각 $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ 이라 하고, 그림 1과 같이 농도에 대한 지시값의 검정곡선을 도시한다.

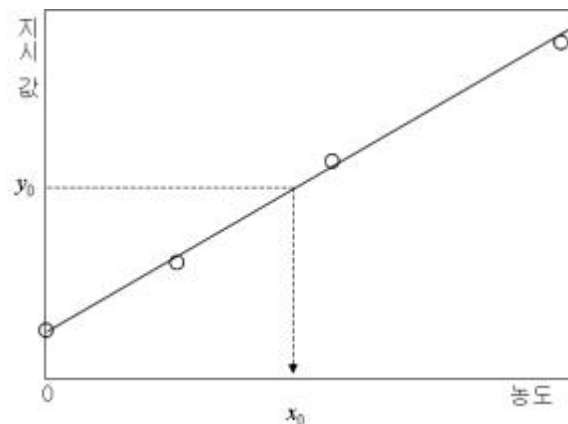


그림 1. 검정곡선

2.2.1.4 상관성을 1차식으로 표현하는 경우 검정곡선식은 다음과 같다.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x \quad (\text{식 1})$$

여기서 y 는 지시값, x 는 농도, a_0 , a_1 은 계수로서 시료의 농도는 시료의 지시값을 검정곡선 식에 대입하여 구한다.

2.2.2 표준물첨가법

표준물첨가법 (standard addition method)이란 시료와 동일한 매체에 일정량의 표준물질을 첨가하여 검정곡선을 작성하는 방법에 해당한다. 매체효과가 큰 측정·분석방법에서 측정·분석 대상물질과 동일한 매체의 표준물질을 확보하지 못한 경우에 매체효과를 보정하여 분석할 수 있는 방법이다.

2.2.2.1 측정·분석 대상물질을 n 개로 나눈 후 분석하려는 대상성분의 표준물질을 0배, 1배, ……, $n-1$ 배로 각각의 시료에 첨가한다.

2.2.2.2 n 개의 첨가 시료를 분석하여 첨가 농도와 지시값의 데이터를 각각 얻는다. 이때 첨가 시료의 지시값은 바탕값을 보정 (바탕시료 및 바탕선의 보정 등)하여 사용하여야 한다.

2.2.2.3 n 개의 시료에 대하여 첨가 농도와 지시값 쌍을 각각 $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ 라 하고, 그림 2와 같이 첨가 농도에 대한 지시값의 검정곡선을 도시하면, 시료의 농도는 $|x_0|$ 이다.

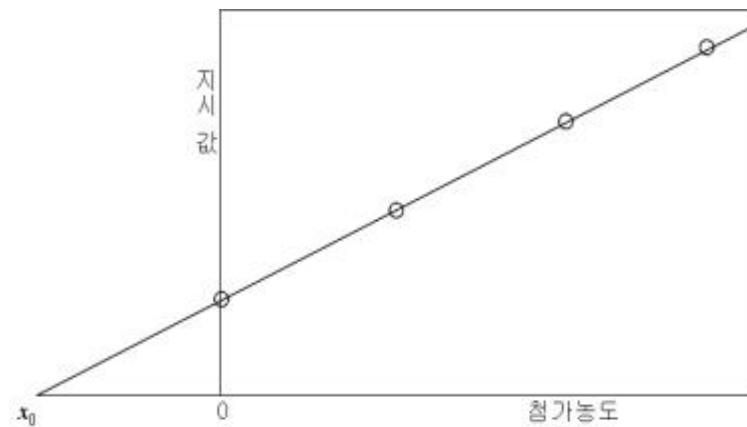


그림 2. 표준물질첨가법에 의한 검정곡선

2.2.3 상대검정곡선법

상대검정곡선법 (internal standard calibration)이란 검정곡선 작성용 표준물질과 시료에 동일한 양의 내부표준물질을 첨가하여 측정·분석 절차, 기기 또는 시스템의 변동으로 발생하는 오차의 보정에 사용한다. 상대검정곡선법은 측정·분석하려는 성분과 물리·화학적 성질은 유사하나 시료에는 존재하지 않는 순수물질을 내부표준물질로 선택한다. 일반적으로 내부표준물질로는 분석하려는 성분에 동위원소를 치환한 것을 많이 사용하며, 절차는 다음과 같다.

2.2.3.1 동일한 양의 내부표준물질을 분석 대상 시료와 검정곡선 작성용 표준물질에 각각 첨가한다. 내부표준물질의 농도는 분석 대상 성분의 기기 지시값과 비슷한 수준이 되도록 한다.

2.2.3.2 측정·분석기기를 이용하여 시료와 검정곡선 작성용 표준물질의 내부표준물질과 측정·분석 대상물질의 지시값을 각각 구한다.

2.2.3.3 검정곡선 작성을 위하여 가로축에 성분 농도 (C_x)와 내부표준물질 농도 (C_s)의 비 (C_x/C_s)를 취하고 세로축에는 측정·분석 대상물질의 지시값 (R_x)과 내부표준물질 지시값 (R_s)의 비 (R_x/R_s)를 취하여 그림 3과 같이 작성한다.

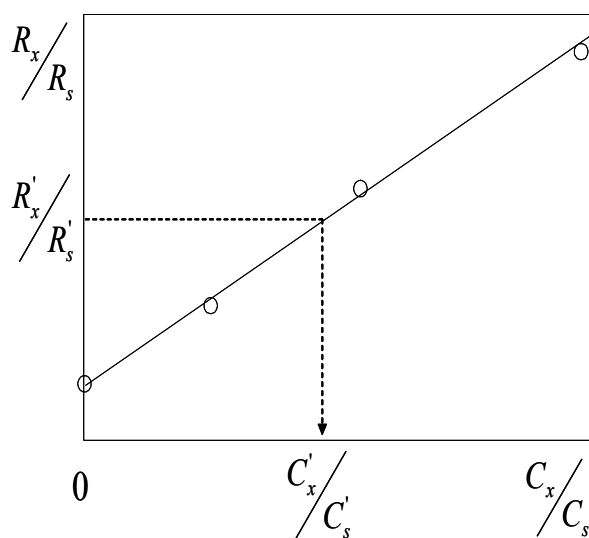


그림 3. 상대검정곡선법에 의한 검정곡선

2.2.3.4 시료를 분석하여 얻은 측정·분석 대상물질의 지시값 (R_x')과 내부표준물질 지시값 (R_s')의 비 (R_x'/R_s')를 구한 후 검정곡선에 대입하여 측정·분석 대상물질의 농도 (C_x')와 내부표준물질 농도 (C_s')와의 비 (C_x'/C_s')를 구한다.

2.2.3.5 측정·분석 대상물질의 농도 (C_x')와 내부표준물질 농도 (C_s')의 비 (C_x'/C_s')에 첨가한 내부표준물질 농도 (C_s')를 곱하여 시료의 농도 (C_x')를 구한다.

2.2.4 검정곡선의 작성 및 검증

2.2.4.1 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2) 또는 감응계수 (RF, response factor)의 상대표준편차가 일정 수준 이내이어야 하며, 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하여야 한다.

2.2.4.2 감응계수는 검정곡선 작성용 표준물질의 농도 (C)에 대한 반응값 (R , response)으로 다음과 같이 구한다.

$$\text{감응계수} = \frac{R}{C} \quad (\text{식 } 2)$$

2.2.4.3 검정곡선은 분석할 때마다 작성하는 것이 원칙이며, 분석과정 중 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군 (시료 20개 이내)마다 1회의 검정곡선 검증을 실시한다.

2.2.4.4 검증은 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준물질에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 지시값과 10 % 이내에서 일치시켜야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우 검정곡선을 재작성하여야 한다.

2.3 검출한계

2.3.1 기기검출한계

기기검출한계 (IDL, instrument detection limit)란 측정·분석 대상물질을 기기가 검출할 수 있는 최소한의 농도에 해당한다. 일반적으로 S/N 비의 3배 ~ 5배 농도 또는 바탕시료를 대략 7회 이상 반복 분석한 결과의 표준편차 (s)에 3배 한 값을 말한다.

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

2.3.2 방법검출한계

방법검출한계 (MDL, method detection limit)란 시료와 비슷한 매체 중에서 측정·분석 대상물질을 검출할 수 있는 최소한의 농도를 의미한다. 제시한 정량한계 부근의 농도를 포함하도록 준비한 n개의 시료를 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차 (s)에 99 % 신뢰도에서의 t-분포값을 곱한 것이다. 산출된 방법검출한계는 제시한 정량한계값 이하이어야 한다.

$$\text{방법검출한계} = t_{(n-1, \alpha=0.01)} \times s \quad (\text{식 } 4)$$

여기서 $t_{(n-1, \alpha=0.01)}$ 는 아래의 표에서 구한다.

<표 1> 자유도 (n - 1)에 따른 t-분포값

자유도 (n-1)	2	3	4	5	6	7	8	9
t-분포값	6.96	4.54	3.75	3.36	3.14	3.00	2.90	2.82

2.3.3 정량한계

정량한계 (LOQ, limit of quantification)란 측정·분석 대상물질을 정량화할 수 있는 측

정값으로서, 검정곡선 작성 시의 최저농도가 이 정량한계 부근에 해당한다. 제시한 정량한계 부근의 농도를 포함하도록 시료를 준비하고 이를 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차 (s)에 10배 한 값을 사용한다.

정량한계는 사용하는 측정·분석기기의 종류 및 조건에 따라 다르기 때문에 기기의 측정·분석조건을 설정한 경우 등 필요에 따라 측정하여 억제 기준값의 1/10 이하임을 확인한다.

$$\text{정량한계} = 10 \times s \quad (\text{식 5})$$

2.4 정밀도

정밀도 (precision)는 측정·분석결과의 반복성을 나타내는 것으로 반복 시험하여 얻은 결과를 상대표준편차 (RSD, relative standard deviation)로 나타내며, 연속적으로 n회 측정한 결과의 평균값 ($\bar{x}$)과 표준편차 (s)로 구한다.

$$\text{정밀도 (\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{식 6})$$

2.5 정확도

2.5.1 정확도 (accuracy)란 측정·분석결과가 참값에 얼마나 근접하는가를 나타내는 것으로 동일한 매체의 인증표준물질을 확보할 수 있는 경우에는 표준작업절차서 (SOP)에 따라 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 구한다.

2.5.2 동일한 매체의 인증표준물질을 확보할 수 없는 경우에는 해당 표준물질을 첨가하여 시료를 분석한 분석값 (C_{AM})과 첨가하지 않은 시료의 분석값 (C_S)과의 차이를 첨가 농도 (C_A)의 상대백분율 또는 회수율로 구한다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100 \quad (\text{식 7})$$

2.6 현장 이중시료

현장 이중시료 (field duplicate)는 동일 위치에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서

독립적으로 분석하여 비교한다. 현장 이중시료는 필요 시 하루에 20개 이하의 시료를 채취할 경우에는 1개를, 그 이상의 시료를 채취할 때에는 시료 20개 당 1개를 추가로 채취한다. 동일한 조건에서 측정한 두 시료의 측정값 차를 두 시료 측정값의 평균값으로 나누어 두 측정값의 상대적인 차이 (RPD, relative percent difference)를 구한다.

$$\text{상대적인 차이(\%)} = \frac{\text{시료 1의 측정값} - \text{시료 2의 측정값}}{\text{시료 1과 시료 2의 측정값 평균}} \times 100 \quad (\text{식 8})$$