Journal of the Korean Chemical Society
2003, *Vol. 47, No. 1*
Printed in the Republic of Korea

측정 불확도 표현 지침서(GUM)와 Monte-Carlo Simulation에 의한 불확도 전파 결과의 비교 연구

서정기 · 민형식 · 박민수† · 우진춘* · 김종상††
한국표준과학연구원 물질량표준부
†대전대학교 환경공학과
††한국건자재시험연구원 품질경영부
(2002. 10. 22 접수)

A Study on Comparison between the Propagation of Uncertainty by GUM and Monte-Carlo Simulation

Jungkee Suh, Hyungsik Min, Minsu Park†, Jin-Chun Woo*, and Jongsang Kim††
Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of Standards and Science(KRISS), Daejon 305-340, Korea
†Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Daejon 300-716, Korea
††Department of quality management Korea Institute of Construction Materials, Seoul 137-867, Korea
(Received October 22, 2002)

요 약. 측정 및 화학분석에 많이 이용되는 한 점 교정식에 대하여 측정 불확도 표기 지침서(GUM)의 근사법과 Monte-Carlo Simulation에 의해 계산된 각각의 확장불확도를 비교하였다. 이 비교를 위하여 임의의 자료들을 여러 농도 수준에서 정규 분포 또는 *t*-분포로 가정하여 계산하였다. 나눗셈에 의한 한 점 교정식의 비선형성과 *t*-분포 형식을 함에 따른 입력량의 과도한 퍼짐으로 인하여, 경우에 따라서, GUM의 근사법으로 계산된 불확도가 Monte-Carlo Simulation에 의해 계산된 것보다 약 50% 이상의 오류가 있다는 것이 확인되었다. 그러나, 검출 하한을 계산하기 위하여 한 점 교정식을 이용하는 경우, 반응량의 표준불확도가 상대적으로 매우 크고 비선형성에 의한 계산 오류가 상대적으로 무시되므로 근사식에 따른 계산 오류가 발생하지 않았다.

주제어: 화학분석, 한 점 교정식, GUM, Monte-Carlo Simulation, 확장불확도

ABSTRACT. The expanded uncertainties calculated by the application of GUM -approximation and Monte-Carlo simulation were compared about the model equation of one-point calibration which is widely used for the measurements and chemical analysis. For the comparisons, we assumed a set of artificial data at the various level of concentration and dispersion of t or normal distribution. Mistakes of more then 50 % was revealed at the values calculated by GUM-approximation in comparison with those of Monte-Carlo simulation because of the excess dispersion from t-distribution and non-linearity by division in the equation. In contrary, the mistake of calculation due to non-linearity of the equation was not observed in the level of detection limits with the equation of one-point calibration, because of the relatively large values of uncertainty in response.

Key words: Chemical Analysis, One-point Calibration, GUM, Monte-Carlo Simulation, Expanded Uncertainty

서 론

측정 불확도는 측정 결과의 품질을 정량적으로 나타내기 때문에 측정 결과 중에서 매우 주요한 특성의 하나이다. 이러한 특성의 정확한 표기를 위하여 '측정 불확도 표현 지침서(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM)'가 발행되었고, 측정 결과의 품질과 정확성을 나타내기 위한 문서로서 측정 및 화학 분석의 전 분야에 적용되어 왔다.[1-5]

GUM에 따라 측정 결과의 합성표준불확도를 구하기 위해서는 불확도(또는 오차)의 전파 법칙을 이용하여 입력량들의 표준불확도를 측정량의 합성표준불확도로 합성하게 된다. 불확도의 전파 법칙은 입력량들의 표준불확도를 출력량의 표준불확도로 합성하는 방법으로서, GUM에서는 이에 대한 일반 원칙을 기술하고 있다. 그러나, 실제의 화학 분석의 경우, 계산의 간편성을 위하여, 1차 Taylor 급수 전개에 의한 근사식이 보편적으로 사용하게 된다. 이러한 근사식의 사용은 측정 모델식의 비선형성이 크거나, 입력량의 표준불확도 값이 입력값에 비해 매우 클 경우, 계산상의 실수를 유발하게 된다. 또한, GUM에서는 일반적인 불확도의 전파 법칙을 사용하여 계산함으로써, 입력량 불확도의 분포 형식이 고려되어 있지 않고 있어 계산상의 실수를 유발하게 된다.[1-5]

본 논문에서는 측정 및 화학분석에 많이 이용되는 한 점 교정식에 대하여 측정 불확도 표기 지침서(GUM)의 근사법과 Monte-Carlo Simulation에 의해 계산된 각각의 확장불확도를 비교하였다. 이 비교를 위하여 임의의 자료들을 여러 농도 수준에서 정규 분포 또는 *t*-분포로 가정하여 계산하였고, Monte-Carlo Simulation에서는 입력량의 불확도 분포를 난수 처리하여 반복 계산하는 방식으로 불확도를 계산하기 때문에 계산상의 오류가 존재하지 않는다고 보았다.

본 론

GUM-근사법으로 계산된 불확도가 어느 정도 정확한가에 대하여 검토하기 위하여 측정 및 화학 분석의 불확도 산출을 위한 관계 모델식으로 많이 사용되는 한 점 교정 방법을 선정하였으며, 그 관계식은 1과 같이 측정량으로서 농도를 구하는 관계식으로 나타낼 수 있다.[3]

$$C_x = \frac{C_1}{R_1} R_x = S_1 \cdot R_x \qquad (1)$$

여기서, C_x는 측정 대상 시료의 농도, C_1는 알고 있는 표준시료의 농도를 각각 나타내며, R_x와 R_1 각각의 반응량을 나타낸다. 이 식에서 C_1과 R_1의 비율은 감도(S_1-C_1/R_1)의 의미가 있으므로 이 변수를 또 하나의 출력량으로서 으로 표기하였다. 불확도 계산 방법에 따른 정확성의 차이를 정량적으로 비교하기 위하여 각 입력 변수에 대하여 구체적인 값과 표준불확도, 분포형식 및 자유도를 일반적인 화학 분석과 유사하게 *Table* 1과 같이 임의로 가정하였다.

이 들 값에서 특히, 의 표준불확도는 그 값의 20%(=36.4/182×100)로 설정하였는데, 이것은 검출 한계 부근의 측정 불확도가 상대적으로 크고, 이러한 상황에서 불확도의 계산 오류가 클 것으로 예상하였기 때문이다.

GUM의 근사법과 Monte-Carlo Simulation[6]

GUM의 근사법에 의한 측정 불확도의 계산[1-5]. GUM-근사법에 따라 측정 결과의 불확도를 계산하기 위해서는, 1 관계 모델식의 설정, 2 요인별 표준불확도의 산출, 3 합성표준불확도의 계산 4 확장불확도의 계산과정을 거쳐야 한다. 먼저, 식 1을 관계 모델식으로, *Table* 1을 입력량의 자료로 이용하였다.

불확도의 전파 및 합성을 위하여 GUM에 제시된 방법은 Taylor 급수 전개를 이용한 근사식이다. 근사식을

Table 1. Input quantities and characteristics

Input quantities / Characteristics	C_1 mg/kg	R_1 au	R_x au
Value	994.4	10432	182
Standard Uncertainty, $u(x_i)$	23.2	103.5	36.4
Distribution of uncertainty	Normal distibution	*t*-distibution	*t*-distibution
Degrees of freedom, ν	∞ (1000000)	2	10

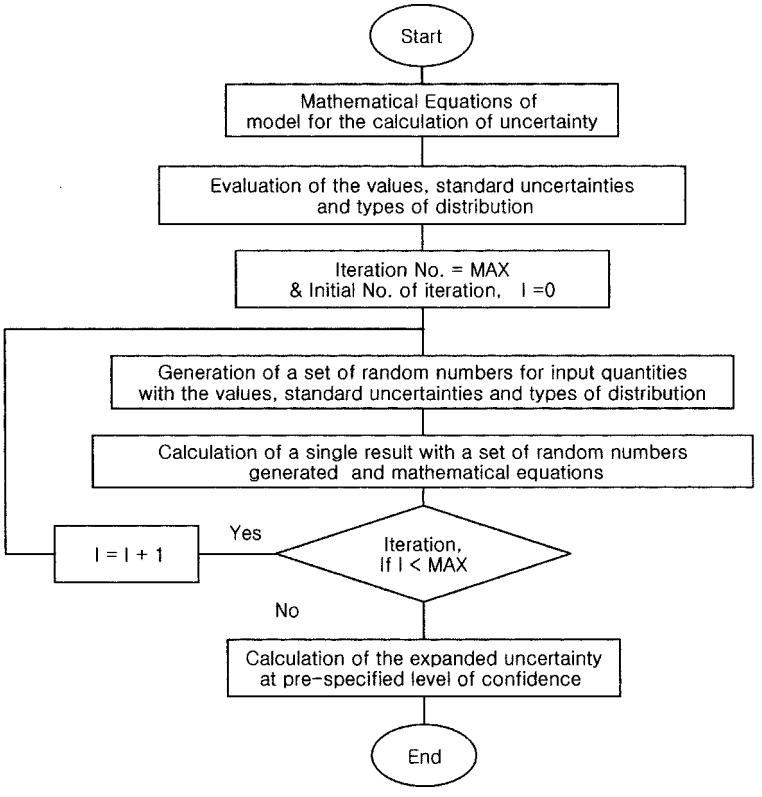


Fig. 1. A procedure for calculation of uncertainty by Monte-Carlo Simulation.

사용할 때는 관계 모델식이 선형적이어야 하며, 만약 비선형성이 매우 큰 경우 Talor 급수의 고차항이 계산에 포함되어야 한다. 그러나 화학 분석을 포함한 대부분의 측정에서 이러한 근사식이 사용되고 있으며, 여기에서도 합성표준불확도를 구하기 위하여 GUM의 근사식을 식 2와 같이 적용하였다.

$$u_c^2(C_x) = \sum_{i=0}^{n}\left(\frac{\partial C_x}{\partial x_i}\right)^2 \cdot u^2(x_i) \qquad (2)$$

여기서, x_i는 각 입력량을 나타내며, 이 식으로부터 C_x 및 S_1의 합성표준불확도($u(S_1)$)를 각각 계산하였다. 또한, Welch-Satterthwaite 공식으로 유효자유도(v_{eff})를 구하고 신뢰 수준을 각각 95 및 99%로 설정하여 t-값을 구한 다음 각각의 확장불확도를 계산하였다. 이러한 계산을 위하여 상업용 PUMA 프로그램을 사용하였다.[7]

Monte-Carlo Simulation[6]에 의한 측정 불확도. GUM에 따라 측정 결과의 불확도를 계산하기 위해서는, 1 관계 모델식의 설정, 2 요인별 표준불확도의 산출, 3 합성표준불확도의 계산 4 확장불확도의 계산을 거쳐야 한다. 이러한 개념의 불확도를 Monte-carlo Simulation의 방법으로 구하기 위해서는 먼저, 측정량에 대한 수학식과 각 입력량에 값과 표준불확도 외에 각 입력량의 분포 형식을 추가적으로 알아야 한다. 이러한 Simulation은 *Fig.* 1과 같이 각 입력량에 대하여 분포 형식에 따른 난수를 구하고, 이들 난수들를 측정 모델식에 대입하여 반복 계산함으로써, 확장불확도를 구하는 것이다.

Monte-Carlo Simulation 에서는 입력량의 불확도 분포에 대한 정보를 사용하여 불확도를 전파시키기 때문에, GUM-근사법과 달리, 계산의 오류가 존재하지 않는다. 그러나, 반복 계산의 회수가 정확성에 영향을 주기 때문에 본 실험에서는 5만회 계산한 결과가 10만회 계산 결과와 수렴하여 일치할 때에만 그 결과를 이용하였다. 결과값들의 집합으로부터, 95 및 99%의 확장불확도에 상당하는 값을 구하기 위하여, 결과 값들을 순서대로 나열한 뒤에, 상하한으로부터 각각 2.5% 및 0.5% 위치에 해당하는 값을 구하였다. 이들 상하한 값의 차이를

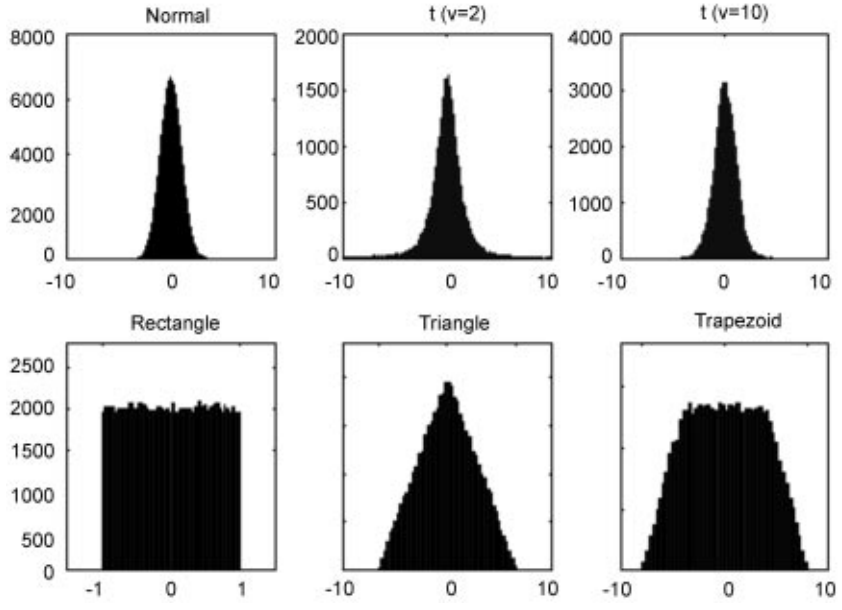


Fig. 2. Random number distributions; normal, *t*(ν=2), *t* (ν=10), rectangular, triangular and trapezoidal distributions.

1/2하여 95 및 99% 신뢰수준의 확장불확도를 구하였다.

Monte-carlo Simulation에 의한 불확도의 계산을 위해서는 상업용 컴퓨터 프로그램인 MATLAB을 이용하였다. 이 프로그램은 정규분포 및 일양 분포의 난수 발생을 기본적으로 지원하며, 응용프로그램으로서 *t*-분포의 난수 발생을 지원하므로 이들 분포의 난수는 프로그램을 직접 사용하였고, 삼각형, 사각형 및 사다리꼴 분포의 난수는 일양 분포 형식에 의해 산출된 난수를 다음과 같은 계산 원리로 계산하였다.

연속확률분포함수 *f*(*x*)에 따라 분포하는 난수로서의 확률변수를 구하기 위하여, 먼저, 일양 분포를 하는 난수 *r*을 얻고, 이것을 관계식 3에 대입하여 역으로 x를 구하여 해당 분포 형식의 난수를 얻었다.

$$r = F(x) = \int_{\infty}^{x} f(x)dx \qquad (3)$$

Monte-carlo Simulation에 의한 불확도 계산을 위하여 직사각형분포, *t*-분포, 삼각형 분포, 사다리꼴분포, 정규분포의 5가지 분포 형식에 대한 10만 번의 난수 발생 결과를 예로서 *Fig*. 2에 실었다.

불확도 전파 결과의 비교

한 점 교정식의 관계 모델식 1과 *Table* 1에 정리된 입력량들의 자료를 이용하여 GUM-근사법과 Monte-

Table 2. Uncertainties of the measurand(C_x) and sensitivity(S_1, an output quantity) calculated by GUM-approximation and Monte-Carlo Simulation

Chracteristics	Calculation procedures	Measurand(C_x)		Sensitivity(S_1)	
		GUM	Monte-Carlo	GUM	Monte-Carlo
Value, mg/kg		17.34	17.38	0.0953	0.0954
Combinded Standard Uncertainty, mg/kg		3.50	-	0.0024	-
DF		10	-	85	-
Coverage factor	Confidence level, 95%	2.23	-	1.99	-
	Confidence level, 99%	3.17	-	2.64	-
Extended Uncertainty mg/kg	Confidence level, 95%	7.79	7.83	0.0048	0.0059
	Confidence level, 99%	11.1	11.2	0.0064	0.0102

Carlo Simulation에 따라 계산된 불확도 결과값을 각각 *Table* 2에 정리하였다.

측정량(C_x)의 불확도 계산 결과는 GUM에 의한 근사처리 결과와 Monte-Carlo Simulation에 따른 계산 결과가 거의 비슷하였으나(1% 미만의 차이), 감도(S_1)의 경우 두 결과의 차이가 매우 큰 것이 확인되었다. 두 불확도 값의 차이는 95% 신뢰수준의 경우 약 20%(0.0048/0.0059), 99% 신뢰수준의 경우 40%(0.0064/0.0102)에 이르고 있다. 감도(S_1)의 경우 이러한 차이를 보이는 것은 GUM-근사법으로 불확도를 계산하는 경우, S_1에 대한 R_1의 비직선성이 크므로(나눗셈에 의해) 근사식을 적용하면 계산상에 큰 오차를 보이기 때문인 것으로 생각된다. 이와 반대로, 측정량(C_x)의 두 불확도 계산 결과가 비슷한 것은 S_1의 표준불확도가 R_x의 표준불확도(% , $u_c(R_x)$약 20%)보다 매우 작게 설정됐기 때문인 것으로 생각된다.

실제적인 불확도 계산에서 40%의 오류가 있다면, 계산된 측정 결과와 불확도의 신뢰성에 크게 영향을 미치기 때문에 커다란 문제가 아닐 수 없다. 따라서, 한 점 교정식에 따른 GUM-근사법의 계산 오류를 자세히 비교하고 원인을 파악하기 위하여, 자료는 *Table* 1을 그대로 이용하고, 입력량 R_1 및 R_x의 표준불확도 크기를 각각 변화시키면서 두 계산 결과의 차이를 다음과 같이 비교하고 그 원인을 검토하였다.

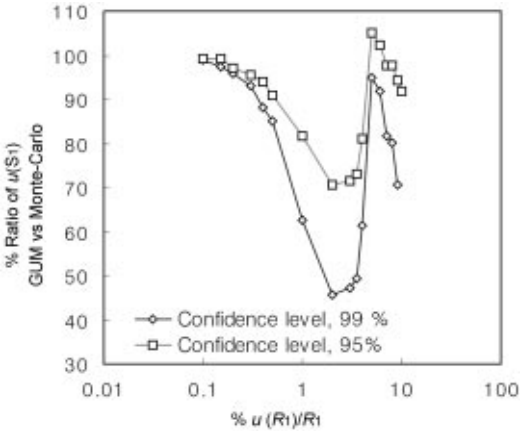


Fig. 3. Relative uncertainties of the sensitivity(S_1) calculated by GUM-approximation to those by Monte-Carlo Simulation.

표준불확도, $u(R_1)$ 변화에 의한 감도 계산 결과의 비교

식 (1) 및 *Table* 1과 같은 조건에서 감도의 불확도를 계산 방법에 따라 비교하기 위하여 R_1의 상대 표준불확

Table 3. Uncertainties of the sensitivity(S_1, an output quantity) calculated by GUM-approximation and Monte-Carlo Simulation

Standard uncertainty		GUM-approximation				Monte-Carlo Simulation	
$u(R_1)$	% $u(R_1)$ / R_1	Standard Uncertainty	DF	Expanded uncertainty, U		Expanded uncertainty, U	
				CL.95%	CL. 99%	CL. 95%	CL. 99%
10.43	0.1	0.00223	373630	0.0044	0.0057	0.0044	0.0058
15.65	0.15	0.00223	118523	0.0044	0.0057	0.0044	0.0059
20.86	0.2	0.00223	36266	0.0044	0.0058	0.0045	0.0060
31.30	0.3	0.00224	7510	0.0044	0.0058	0.0046	0.0062
41.73	0.4	0.00226	2448	0.0044	0.0058	0.0047	0.0066
52.16	0.5	0.00227	1036	0.0045	0.0059	0.0049	0.0069
104.32	1.0	0.00242	83	0.0048	0.0064	0.0059	0.0102
208.64	2.0	0.00293	11	0.0064	0.0091	0.0091	0.0199
312.96	3.0	0.00362	5	0.0093	0.0146	0.0130	0.0310
365.12	3.5	0.00401	4	0.0111	0.0184	0.0152	0.0372
417.28	4.0	0.00441	3	0.0140	0.0258	0.0173	0.0421
521.60	5.0	0.00526	2	0.0226	0.0522	0.0215	0.0550
625.92	6.0	0.00614	2	0.0264	0.0609	0.0258	0.0662
730.24	7.0	0.00703	2	0.0302	0.0698	0.0309	0.0854
834.56	8.0	0.00794	2	0.0341	0.0788	0.0349	0.0983
938.88	9.0	0.00886	2	0.0381	0.0870	0.0404	0.1230
1043.20	10.0	0.00979	2	0.0420	0.0971	0.0458	0.1488

DF, degrees of freedom
CL, Confidence level

Table 4. Uncertainties of the measurand(C_x) calculated by GUM-approximation and Monte-Carlo Simulation

Standard uncertainty		GUM-approximation				Monte-Carlo Simulation	
$u(R_x)$	% $u(R_x)$ (R_x)	Standard Uncertainty $u(S_1)$	DF	Expanded uncertainty, U		Expanded uncertainty, U	
				CL.95%	CL. 99%	CL. 95%	CL. 99%
91.0	50	8.69	10	19.36	27.53	19.37	27.65
72.8	40	6.95	10	15.50	22.04	15.52	22.17
54.6	30	5.22	10	11.64	16.55	11.67	16.67
36.4	20	3.50	10	7.80	11.08	7.83	11.27
27.3	15	2.66	10	5.89	8.37	5.93	8.44
18.2	10	1.79	11	3.94	5.56	4.05	5.85
9.10	5	0.973	15	2.07	2.87	2.23	3.22
7.28	4	0.822	19	1.71	2.35	1.91	2.82
5.46	3	0.681	27	1.40	1.89	1.59	2.40
3.64	2	0.569	52	1.13	1.50	1.34	2.09
1.82	1	0.473	94	0.94	1.25	1.14	1.96
0.91	0.5	0.448	90	0.89	1.18	1.09	1.86

DF, degrees of freedom
CL, Confidence level

도를 각각 0.1%에서 10%까지 변화시키면서, GUM-근사법의 결과와 Monte-Carlo Simulation에 따른 결과를 각각 비교하여 *Table* 3에 정리하였다. 또한, 이들의 결과를 자세히 비교하기 위하여 각각의 상대 표준불확도 ($u(R_1)/R_1$)에 대하여 Monte-Carlo Simulation 결과를 기준으로 GUM-근사법에 의한 결과를 퍼센트로 도시하였다(*Fig.* 3참조). 그림과 같이 이들의 차이는 R_1의 상대 표준불확도가 2% 수준에서 가장 큰 차이를 보이고 있으며, 1 및 5%에서는 비슷한 수준이고 5% 이상에서 다시 큰 차이를 보이고 있다. 특히, 상대 표준불확도가 2% 수준에서 99% 신뢰수준의 확장불확도를 계산함에 있어서 50% 이상의 차이를 보이고 있다. 이러한 차이는 나눗셈에 의한 계산식의 비선형성 때문일 뿐만 아니라 R_1의 불확도 분포 형식이 자유도 2(*Table* 1참조)인 *t*-분포를 하기 때문에 평균값 주위에서 크게 분산되어 계산되기 때문이라고 생각된다.

입력량(R_x)의 표준불확도 수준 변화에 따른 비교

식 1 및 *Table* 1과 같은 조건에서 R_x의 표준불확도 크기 변화에 따라 측정량(C_x)의 불확도에 대한 계산 결과를 비교하였다. 이를 위하여 R_x의 상대 표준불확도를 각각 0.5%에서 50%까지 변화시키면서, GUM-근사법의 사용 결과와 Monte-Carlo Simulation에 따른 결과를 비교하였고, 이 자료를 각각 *Table* 4에 정리하였다. 또한, 이들의 결과를 자세히 비교하기 위하여 각각의 $u(R_x)$ 수준에 대하여 Monte-Carlo Simulation에 따른 계산 결과를 기준으로 GUM-근사법의 결과를 퍼센트로 *Fig.* 3에 정리하였다. 그림에서 도시된 바와 같이 이들의 차이는 R_x의 상대 표준불확도가 10% 이하로 작아짐에 따라서 차이를 보이기 시작하고 있으며, R_x의 상대 표준불확도가 작아질수록 그 차이가 심해지고 있다. 특히, 입력량의 표준불확도(R_x)가 0.5% 수준에서 99% 신뢰수준의 확장불확도를 계산함에 있어서 두 결과가 50% 이상 차이를 보이고 있다. 이러한 차이는 R_x가 크게 줄어듦에 따라서 S_1의 계산에서 나타난 비선형적인 차이가 크게 나타나는 것에 의한 효과로 판단된다. 이러한 사실을 근거로 하면, 일반적인 검출 한계의 계산에서

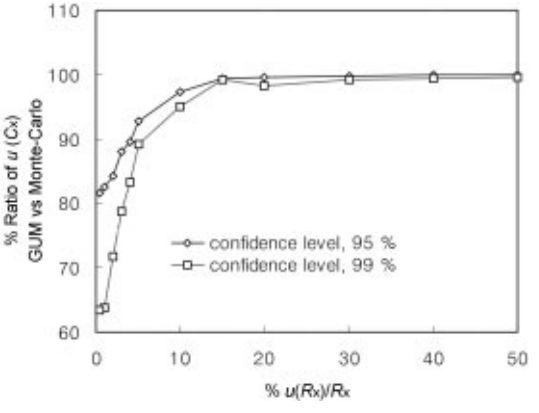


Fig. 4. Relative uncertainties of the Measurand(C_x) calculated by GUM-approximation to those by Monte-Carlo Simulation.

R_x의 표준불확도 값이 상대적으로 수십 %의 값을 가지기 때문에, 즉, *Fig*. 4에서 R_x의 상대 표준불확도가 10% 이상의 경우, GUM-근사법에 의해 계산하더라도 나눗셈에 의한 함수의 비직선성이 불확도 계산에 오류를 나타내지 않을 것으로 생각된다.

결 론

측정 및 화학분석에서 주로 이용되는 한점 교정식에 대하여 GUM-근사법과 Monte-Carlo Simulation에 의해 각각 계산된 확장불확도의 크기를 비교하였다. 이 비교를 위하여 임의의 자료들을 여러 농도 수준에서 정규분포 또는 *t*-분포로 가정하여 계산하였다.

나눗셈에 의한 계산식의 비선형성과 입력량의 *t*-분포가 크게 퍼짐에 의해서, GUM-근사법에 의한 불확도 계산 오류가 무시하지 못할 정도로 크게 발생하였다. 더구나 GUM 근사법의 결과가 Monte-Carlo Simulation에 의한 결과보다 매우 작게 계산되기 때문에 해당 신뢰수준의 통계적 확률을 갖는 범위로서 문제시될 수 있다. 또한, 감도의 계산에서 나눗셈에 의한 비선형성에 의해 99% 신뢰수준의 확장불확도의 계산에서 오류가 50% 이상 발생할 수도 있다. 이러한 현상은 입력량의 분포형식이 *t*-분포형식으로서 분포가 매우 퍼져있는 형태일 때 계산상의 오류를 크게 주는 것으로 보인다.

한편, 측정 및 화학분석의 검출 한계 계산에서 한 점 교정법을 이용하는 경우에는 시료 반응량의 표준불확도가 상대적으로(10% 이상) 크기 때문에 GUM-근사법을 이용하더라도 불확도 계산의 오류를 실질적으로 무시할 수 있을 것이다.

인 용 문 헌

1. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, **1993**, ISO, Geneva.
2. Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, NIST, **1993**, Technical Note 1297, NIST.
3. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements, EURACHEM, 1995.
4. Grundlagan der Messtechnik, **1999**, DIN 1319-4.
5. 측정불확도 표현 지침, **1999**, KRISS-99-070-SP, 한국표준과학연구원.
6. *Advanced Mathematical & Computational Tools in Metrology v, Series on Advances in Mathatics for applied Science*, P. Ciarlini et al, Ed, 2**001**, Vol. 57, p 93, WSP Co., Singapore.
7. PUMA, 불확도 계산 컴퓨터 보조 프로그램, **2002**, Version 2, KISCOM.