

# 3장

## 정도 보증 (Quality assurance)

### 1. 머리말

이 장에서는 해양 이산화탄소 인자들의 측정에 적절한 정도 보증에 대한 일반적인 원리 몇 가지를 다루고자 한다. 특정 분석법의 정도 관리는 4장의 각 표준분석절차의 일부로 자세하게 다루었다.

정도 보증은 분석 실험실이 외부의 사용자들로 하여금 그들이 생산한 분석 결과가 보증되고 품질이 알려져 있음을 확인 시켜 주는 시스템이다 (Dux, 1990). 과거에는 대다수 해양 탄소 자료의 품질이 개별 분석자의 솜씨와 헌신에 달려 있었다. 전세계 해양 탄소 자료집을 만들려면 공식적인 정도 보증 프로그램이 필요하며 이는 상당 기간에 걸쳐 여러 연구실이 측정한 것들 사이의 일관성에 달려있다<sup>1</sup>. 그러한 프로그램은 이 지침서의 초판 (1994)에 밝혔듯이 WOCE나 JGOFS에서 처음으로 시도되었다. 정도 보증 프로그램은 두 가지 개별적인 행위, 정도 관리와 정도 평가로 이루어져 있다 (Taylor, 1987):

**정도 관리**(quality control): 측정의 질을 관리해서 사용자의 요구에 맞추도록 하는 행위들의 총체이다. 목적은 생산된 자료가 선언된 정량적인 확률에 맞게 알려진 대로 정확하며 만족스럽고, 믿을만하며 경제적인 질을 제공한다는 것을 확신시켜 주는 것이 목적이다.

---

<sup>1</sup> 분석 실험실을 위한 공식적인 정도 보증 프로그램의 설정을 어떻게 해야 할 것인지에 대한 개요는 Dux (1990)가 상세히 다루고 있으며, 유용한 정보를 더 얻고자 하면 Taylor (1987)의 책을 참조하시오.

**정도 평가**(quality assessment): 정도 관리가 효과적으로 수행되었음을 보증시켜 줌을 목적으로 하는 행위들의 총체이다. 이는 분석의 품질과 분석 시스템의 성능에 대한 지속적인 평가를 제공한다.

## 2. 정도 관리(Quality control)

정도 관리의 목적은 측정 시스템으로 하여금 생산된 자료가 통계 처리를 해도 될 만큼, 다시 말해, 측정이 ‘제대로’ 이루어지도록 안정성을 확보시켜 주는데 있다. 측정 과정에 영향을 주는 모든 것은 재현성이 구현될 수준까지 최적화되고 안정화되어야 한다. 측정 자료의 질은 주로 세 가지 부류- 관리 행위, 인적 훈련, 기술적 조작에 속하는 각종 요인에 의해 영향을 받게 된다 (Taylor and Oppermann, 1986).

실험실 운영은 개별 분석자의 재량 및 훈련과 함께 자료의 질을 좌우하는 핵심 요인이기는 하지만(Taylor and Oppermann, 1986; Taylor, 1987; Vijverberg and Cofino, 1987; Dux, 1990), 이들에 대해서는 여기서 더 이상 다루지 않겠다. 이 지침서에서 강조하고 있는 것은 다양한 표준 절차들을 기술함으로써 모든 기술적인 조작이 믿을 만하고 일관적인 방법으로 이루어지도록 하는 데 있다.

정도 관리를 위해 첫 번째로 적절하고 제대로 관리된 장비와 시설을 사용할 것을 요청한다. 이는 Good Laboratory Practices (GLPs), Good Measurement Practices (GMPs), 그리고 SOP를 준수하면 확보된다.

GLP들은 실험실에서 측정과 관련된 일반적인 행위들로서 장비와 시설물 관리, 기록, 시료 관리와 취급, 시약의 제조와 보관, 초자 세척들이 여기에 해당한다. GMP는 대체로 분석 기법에 따라 다르다. 실험실마다 GLP와 GMP를 만들어 문서로 만들어 둬으로써 변동이나 편차의 원인이 되는 결정적인 조작법을 식별할 수 있도록 해야 한다.

표준분석절차 (SOP)는 특정한 조작법들이나 분석법이 수행될 때 반드시 따라야 하는 방식을 기술하고 있다. 이들은 문자로 쓰인 지시 사항들로서 분석자가 원하는 결과를 얻고자 할 때 따라야 하는 절차들을 완벽하게 정의해 놓았다. 제대로 쓰인 SOP는 제시된 정확도를 지닌 결과를 얻고자 할 때 반드시 지켜야 하는 핵심 인자들의 허용값을 포함하고 있다. 이 지침서는 다수의 정립된 SOP를 포함하고 있는데, 이들은 이미 1990년대 초반부터 쓰이기 시작해서 축적된 경험과 기술 진보를 통해 수정을 거친 것들이다.

### 3. 정도 평가 (Quality assessment)

정도 평가의 핵심은 생산된 결과의 질을 통계적으로 평가하는 부분이다 (SOP 22와 23 참조). 정도 평가에는 내적인 방식과 외적인 방식이 모두 존재한다 (표1). 대다수의 방식은 자명한데 이에 대해서는 다음에 추가로 상세하게 설명하도록 하겠다.

표 3-1 정도 평가 기법 (Taylor, 1987에 따름)

#### 자체 평가법 Internal techniques

- 반복 측정 Repetitive measurements
- 내부시험 용액 Internal test samples
- 관리도 Control charts
- 분석자의 교류 Interchange of operators
- 장비의 교류 Interchange of equipment
- 독립적인 측정 Independent measurements
- 엄정한 방법을 이용한 분석 Measurements using a definitive method
- 감사 Audits

#### 외부 평가법 External techniques

- 공동 분석 Collaborative tests
- 시료 교환 Exchange of samples
- 외부기준물질 External reference materials
- 보증기준물질 Certified reference materials
- 감사 Audits

#### 3.1 자체 평가법

적절한 수의 시료를 반복 측정하여 정밀도를 평가함으로써 해양 조사의 사전 준비를 간소화 시킬 뿐만 아니라 시료가 적절한지에 대한 모든 의문을 제거할 수 있다. 한 번 조사 (즉 한 항차)에 시간과 장소를 고루 분배한 최소한 12 쌍을 중복 측정하여야 제법 신뢰도가 높은 표준 편차를 구할 수 있다. 여건이 허용한다면 한 장소 시료수의 10% (즉 36 병짜리 로켓의 경우 3 쌍의 중복 시료)를 채취하여 분석하는 것이 이상적이다. 시료 수를 확보하기 위해 복수의 장비가 쓰일 경우에는 장비 별로 중복 시료를 분석하면 교차 보정에 필요한 문건을 확보하게 된다.

자체 내에서 마련한 안정성이 확보된 시험 용액을 사용해서 정밀도 (만일 시험용액의 값이 충분히 정확하게 알려진 경우라면 치우침(bias))을 감시할 수 있다. 예를 들어 커다란 용기에서 따라 낸 심해수를 분석해서 총알칼리도의 재현성을 검토하는 경우가 잦다. 실험실의 독자적인 시험 용액 측정에 대한 과거 자료를 사용해서 관리도를 만들고 이를 통해 측정 정밀도를 평가할 수 있다<sup>2</sup>.

실험실은 자체 정도 보증 프로그램이 제대로 지켜지고 있으며 필요한 기록들이 잘 간수되고 있는지 정기적으로 검사를 받아야 한다.

### 3.2 외부 평가법

측정 절차의 질적 수준에 대한 외적 증거는 몇 가지 이유로 해서 필요하다. 우선, 다른 실험실에서 측정한 것과 호환성을 확보하는데 가장 확실한 길이다. 둘째로 시간이 흐르면서 자체 평가로는 적발하기 어려운 오류가 발생할 수 있다. 하지만 외부 정도 보증 평가법은 각 실험실이 수행중인 정도 보증 방법을 보조해야지 대체해서는 안 된다.

공동 분석을 수행하면 각 실험실의 분석 수준을 비교할 기회가 마련된다. 만일 시험용 시료의 결과가 정확하게 알려진 경우에는 치우침을 계량할 수 있다. WOCE/JGOFS CO<sub>2</sub> 조사의 일환으로 이러한 비교분석이 수행되었으며 이를 통해 자료 질에 대한 전반적인 수준을 평가하는 데 크게 도움을 주었다 (Dickson, 2001; Feely *et al.*, 2001). 시료 또는 내부 시험 용액을 다른 실험실과 교환하는 것도 특정 실험실 사이의 일치 정도나 치우침에 대해 비슷한 증거를 제공할 수 있다.

기준 물질(reference material)이 있으면 측정 능력을 평가하는데 이를 사용하는 것이 최선이다. 기준 물질은 하나 또는 여럿의 안정하다고 알려진 속성을 지닌 물질로서 화학 분석기를 보정하거나 측정 절차를 검증하기에 적합하다 (Taylor, 1987). 측정 대상과 기질이 유사해야 이상적인데 이번 경우에는 해수이다. 가장 이상적인 기준물질은 하나나 그 이상 속성을 복수의 분석자의 엄정한 분석을 거쳐 정확하게

<sup>2</sup> 정밀도 (precision)와 정확도(accuracy)를 놓고 자주 혼동하게 된다. 정밀도는 특정 실험 절차가 얼마나 재현성을 보이는지를 재는 것이다. 정밀도는 특정 단계, 예를 들어 최종 분석에만 또는 시료 채집과 취급을 포함한 전과정에 적용시키기도 한다. 정밀도는 중복 분석을 시행하고 얻은 결과의 평균과 표준편차를 가지고 평가된다. 반면 정확도는 측정 결과와 참값 사이의 일치 정도를 재는 것이다. 정확한 분석법은 편향되지 않은 결과를 제공한다. 정확도는 실제로 측정하기 훨씬 까다로우며 가능한 모든 계통오차 (systematic error)에 면밀하게 주의를 기울여야 추정할 수 있다.

알려졌다고 보증된 것일수록 더욱 좋다. 기준 물질은 시료 채집을 제외한 모든 분석 절차를 검사할 수 있다.

미 과학재단은 해양 CO<sub>2</sub> 인자들 측정용 보증기준물질 (Certified Reference Material: CRM) 개발을 지원했다(Dickson, 2001); 한편 미 상무성은 WOCE/JGOFS CO<sub>2</sub> 조사 참여자, 하와이와 버뮤다의 시계열 측정소, 기타 JGOFS 참여자에게 공급하여 널리 사용되도록 선전했다(Feely *et al.*, 2001). SIO 에서 제조한 CRM 은 지난 10 여 년간 발군의 정도 보증 도구로 사용되어 왔으며 현재 전세계 CO<sub>2</sub> 연구진들이 널리 사용하고 있다<sup>3</sup>. 이하 SOP 에서 이 CRM 의 사용을 권장한다 (보증 상태에 대해서는 표 2 를 참조하시오). 측정 시스템의 부품이 바뀔 때마다, 이를테면 총용존무기탄소를 잴 때 전기량계의 측정 셀이 바뀔 때마다, 또는 매일 CRM 을 분석하는 것이 이상적이다. 만일 CRM 재고가 부족하다면 전 해양조사 일정을 고르게 분할해서 최소한 12 개 CRM 을 분석해서 평균값에 대한 적절한 신뢰도를 확보하도록 한다.

표 3-2 현재(2007) 해양 이산화탄소 측정용 보증표준물질의 상태.

분석항목	요구 정확도 <sup>a</sup>	보증
총용존무기탄소	$\pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$	since 1991
총알칼리도	$\pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$	since 1996 <sup>b</sup>
pH	$\pm 0.002$	— <sup>c</sup>
$f(\text{CO}_2)$	$\pm 0.05 \text{ Pa (} 0.5 \mu\text{atm)}$	— <sup>d</sup>

<sup>a</sup> SCOR Working Group 75의 보고서(SCOR, 1985)에 근거함. 이 값은 화석연료 연소로 인한 해수에서의 CO<sub>2</sub> 양의 변화를 관찰하는데 필요한 수준을 반영하고 있음.

<sup>b</sup> 초창기에 통용되는 대표적인 표준 물질들도 당시 알칼리도 보증을 받았음.

<sup>c</sup> CRM의 pH는 총용존무기탄소와 총알칼리도 측정값으로 계산 할 수 있다. 또한 인공 해수에다가 TRIS로 만든 완충 용액도 보증 물질이 될 수 있는데 정기적으로 제작되고 있지 못하다.

<sup>d</sup> 대기의 CO<sub>2</sub> 표준 물질은 현재 다양하게 제공되고 있다. 하지만 개별  $f(\text{CO}_2)$  측정에는 멸균한 해수를 표준 물질로 사용하는 것이 좋다. 열역학적 관점에서 보면 CRM이  $C_T$ ,  $A_T$ , pH에 대해 안정하므로 당연히  $f(\text{CO}_2)$ 도 그럴 것이라고 예상은 하고 있지만 별도의  $f(\text{CO}_2)$  CRM은 아직 개발되지 않았다.

<sup>3</sup> 다음 주소로 주문 가능함: Dr. Andrew G. Dickson, Marine Physical Laboratory, Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0244, U.S.A. (fax: 1-858-822-2919; e-mail: co2crm@ucsd.edu; <http://anderw.ucsd.edu/co2qc/>).

#### 4. 온도 측정값 보정

이 지침서에 실려 있는 SOP 대다수에게 정확한 온도 측정이 핵심 관건이 된다. 하지만 쓰이는 다양한 온도 탐침에 대한 보정을 간과하는 예가 적지 않다. 온도를 정확히 읽으려면 센서를 알려진 표준에 대해 보정을 해 주어야 한다. 그런데 보정을 하더라도 단지 단기간 안정도만 검사하게 된다. 장기적 안정도는 사용자가 정기적으로 보다 정확한 표준들과 비교함으로써 감시되고 결정되어야 한다. 온도 감시기에 따른 훼손 가능성을 감안하여 검사 빈도는 경험에 따라야 한다.

현재 쓰이는 공식적인 온도 눈금은 International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)<sup>4</sup>이다. 이 눈금은 넓은 온도 범위에서 열역학적 온도를 충실히 따르고자 의도한 것이지만 실용성 면에서도 최상이고 가장 훌륭한 온도 눈금이다. 특정 점에 대해 온도를 부여하는 방식을 쓰는데 예를 들면 물의 삼중점에 273.16 K (0.01°C), 또는 갈륨(gallium)의 삼중점에 302.9146 K (29.7646°C)를 부여하고 표준 백금 저항 온도계의 성질에 맞추어 적절한 (해양의 온도 범위에 대한) 내삽 공식을 결정한다.

실제 쓰는 온도 탐침<sup>5</sup>은 이들을 안정한 온도 환경에 놓아 두고 (예컨대 온도가 조절되는 수조) 읽은 값을 ITS-90에 대한 온도 보정 기록이 있는 표준 온도계의 값과 비교해서 (사용 대상 온도 범위 내의 여러 온도에 대해) 보정할 수 있다. 대충 보정 대상 온도계 보다 4 배 정도 작은 불확실성을 지닌 표준 온도계를 사용하는 것이 비교적 바람직한 선택이다. 통상 표준 온도계도 일년에 한번 공인 보정 시설에 보내 보정한다. 탐침의 안정성은 한 가지 온도를 읽는 것을 감시해서 확인 할 수 있다. (다음 절에 쓰여 있듯이 이 지침서의 측정에 쓰인 온도계의 모든 보정 기록을 적어 두는 것이 정도 보증을 위해 아주 중요하다.)

#### 5. 문서화(Documentation)

정도 보증 절차 가운데 주목을 받아 마땅한 절차가 자료에 대한 문서화이다. 모든 자료는 기술적으로 온전하고 이론의 여지없이 믿을 만한 증거로 뒷받침 되어야 한다. 4장에 쓰여있는 검증을 거친 믿을만한 분석 절차를 제대로 따라 하는 것은 두말할 나위 없이 정도 관리 측면에서 가장 중요하지만 제대로 기록되지 않으면 기술적인

<sup>4</sup> 추가 정보를 원하면 <http://www.its-90.com> 을 참조.

<sup>5</sup> 더 나은 측정을 위해서는 단지 온도 탐침뿐만 아니라 전체 온도 측정 시스템 (탐침 및 송신장치)을 보정하는 것이 일반적으로 요구된다는 것을 인지하는 것이 적절하다.

우월성이나 생산된 결과를 방어하는 데에도 의심을 받게 된다. 따라서 다음 사항에 대해 적절하고 정확한 기록을 남겨 보관해야 한다.

- 측정 일자 (시료 채집과 분석 날짜와 시간; 특수한 경우로 시료의 지질학적 나이)
- 측정 장소 (공식적인 정점 리스트에 쓰인 경도와 위도)
- 측정 항목 (변수/ 매개 인자, 단위)
- 측정 방법 (장비, 보정, 측정 기법 등등)
- 측정자 (성명과 책임 조사자의 소속 기관)
- 관련 출판물 (준비 종이거나 제출한 것)
- 얻은 자료
- 계산 과정
- 정도 보증 관련 자료
- 관련이 있는 자료 보고서

훌륭한 분석자는 이런 과거 기록들을 통상적으로 제본된 실험 노트의 형태로 보관해 왔지만 요즘 관행대로 국내 또는 국제 자료 센터에서 자료를 공유시켜 주거나 정리해 두거나 할 경우에는 이런 기록 (metadata라고 함) 또한 자료와 함께 전산기록 양식에 맞추어 줄 것을 요청하고 있다. 분석법과 QA/QC 규약을 기록한 메타데이터의 전산 기록이 함께 따라 오지 않는다면 모아둔 자료는 효용 가치가 줄게 된다. 아무 측정 자료도 없는 시기부터 진행되어 온 지구 시스템의 변화를 파악하고자 하는 시도를 하려고 보니 다른 시기와 장소에서 수집된 자료가 비교 될 수 있어야 하며, 수집한 자료들이 충실하게 문서화되어 수십년 또는 그 이상 쓰일 수 있게 함이 각별히 중요하다는 것을 깨닫게 되었다.

## 6. 참고문헌

- Dickson, A.G. 2001. Reference materials for oceanic CO<sub>2</sub> measurements. *Oceanography* **14**: 21–22.
- Dickson, A.G., Afghan, J.D. and Anderson, G.C. 2003. Reference materials for oceanic CO<sub>2</sub> analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar. Chem.* **80**: 185–197.
- Dux, J.P. 1990. Handbook of Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory, 2nd edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 203 pp.
- Feely, R.A., Sabine, C.L., Takahashi, T. and Wanninkhof, R. 2001. Uptake and storage of carbon dioxide in the ocean: The global CO<sub>2</sub> survey. *Oceanography* **14**: 18–32.
- SCOR. 1985. Oceanic CO<sub>2</sub> measurements. Report of the third meeting of the Working Group 75, Les Houches, France, October 1985.
- Taylor, J.K. (1987) Quality Assurance of Chemical Measurements. Lewis Publishers, Chelsea, 328 pp.

Taylor J.K. and Oppermann, H.V. 1986. Handbook for the quality assurance of metrological measurements. National Bureau of Standards Handbook 145.

UNESCO. 1991. Reference materials for oceanic carbon dioxide measurements. UNESCO Tech. Papers Mar. Sci. No. 60.

Vijverberg F.A.J.M. and Cofino, W.P. 1987. Control procedures: good laboratory practice and quality assurance. ICES Techniques in Marine Science No. 6.