

버어리종 담배 중 질산성 질소에 대한 측정불확도

이정민^{*} · 이경구 · 한상빈¹⁾
KT&G 중앙연구원, ¹⁾한국과학기술정보연구원
(2005년 11월 11일 접수)

Uncertainty of Measurement in Nitrate Analysis from Burley Leaf Tobacco

Jeong-Min Lee^{*}, Kyoung-Ku Lee and Sang-Bin Han¹⁾
KT&G Central Research Institute, ¹⁾Korea Institute of Science and Technology Information
(Received November 11, 2005)

ABSTRACT : The uncertainty of measurement in nitrate from burley leaf tobacco by continuous-flow analysis method was evaluated following internationally accepted guidelines. The sources of uncertainty associated with the analysis of nitrate were weight of standard and sample, purity of standard, dilution of standard solution, calibration curve, water content, etc. The calculation of uncertainty based on the GUM(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) and EURACHEM/CITAC Guide. An expanded uncertainty was obtained by multiplying the combined standard uncertainty with a coverage factor (k) calculated from the effective degree of freedom. The concentration of nitrate from burley leaf tobacco was 2.09% and the expanded uncertainty by multiplying by the coverage factor(k , 2.20) was 0.13% at a 95% confidence level.

Key words : uncertainty, nitrate, burley leaf tobacco

불확도는 측정결과에 관련하여, 측정량을 합리적으로 추정된 값의 분산 특성을 나타내는 매개변수를 의미한다. 즉, 측정량에 영향을 미칠 수 있는 인자를 숫자화하여 표현하는 것으로서, 측정값에 대한 정확성 또는 신뢰성 정도를 수치로 표시하는 것이라 할 수 있다. 담배 중 각종 성분에 대한 분석의 경우, 공인된 방법에 따라 정확한 실험을 한다 하더라도 동일한 결과를 산출하기란 어렵다. 결국 참값에 가까운 값을 얻기 위하여 반복실험

을 통한 합리적인 통계처리에 대한 노력을 해왔다.

이러한 노력의 일환으로 1970년대 국제도량형위원회(CIPM)를 중심으로 한 측정결과의 평가를 위한 측정불확도 이론의 접근이 시작되었고, 1993년에는 국제표준화기구(ISO)에서 다른 국제 기구와 함께 국가간 시험분석 및 교정결과에 대한 신뢰성을 높이고자 불확도 평가 및 표현의 국제적 통일에 관한 기준으로써 측정불확도 표현지침(GUM :

*연락처 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302 번지, KT&G 중앙연구원

*Corresponding author : KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)(ISO, 1993)을 발간하여 분석오차에 대한 수학적, 통계적 이론이 제시되었다. 또한 NIST(National Institute of Standards and Technology, USA)에서도 guideline이 발간되었고(NIST, 1993), EURACHEM Uncertainty Working Group에서 CITAC 및 AOAC International과 공동 연구를 통해 EURACHEM/CITAC Guide(EURACHEM, 2000)를 발간하여 측정불확도에 대한 수학적 처리 및 통계방법을 이용한 측정불확도를 추정할 수 있게 되었다.

국내에서는 한국표준과학연구원에서 1998년에 측정불확도 표현지침(KIRSS, 1998)을 발간하였으며, 기술표준원에서 운영하는 한국시험·검사기관 인정기구(Korea Laboratory Accreditation Scheme, KOLAS)는 불확도 산출을 의무화하고 있다.

화학분석 분야에 있어서 불확도 측정과 관련해서는 산-염기 적정, 세라믹 제품 중의 카드뮴 함량, 빵 중의 유기인계 농약 잔류량, 육류 중의 단백질 함량 등에 대한 연구가 있고(Eurachem, 1995), 그밖에도 식물체 중의 무기원소 함량(Ricardo 등, 1999), 토양중 중금속 함량(Marato 등, 1999), 불확도 평가 방법(Marato 등, 1999; Meinarth 등, 2000) 등에 대해서도 많은 연구가 이루어지고 있다. 담배 화학성분 분석분야에서는 멘톨 분석(Jang 등, 2000), 전알카로이드와 환원당 분석(Baik 등, 2001), 암모니아성 질소 분석(Lee 등 2005) 등에 대하여 보고하고 있다.

따라서 본 연구는 ISO 15517(2003) 방법으로 버어리종 잎담배 중의 질산성 질소를 분석하여, 분석과정에서 오차가 발생할 수 있는 요인으로 시료무게 측정, 추출용액 조제 및 첨가, 표준용액 조제, 표준용액의 검량선, 실험 반복성, 시료중의 수분함량 측정 등에 대한 불확도를 구하여 분석값에 대한 신뢰도를 높이고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 시료는 버어리종 박1등(C1W) 담배로 40℃에서 6~8시간 건조 후 분쇄하

여 1 mm의 체를 통과시켜 사용하였다.

시료 전처리 및 기기분석

시료중의 질산성 질소는 ISO 15517(2003) 방법에 준하여 시료 0.25 g을 정확히 달아 50 mL 삼각플라스크에 넣고 5% 아세트산 25 mL를 가하여 30분간 진탕한 후 Whatman 40으로 여과하여 처음의 여과액 2~3 mL는 버리고 나머지 용액을 자동분석기(Auto Analyzer III, Bran+Lubbe, Germany)로 분석하였다.

분석시료는 자동분석기의 반투막으로 방해물질을 제거한 후 질산성이온을 구리축매하에 황산하이드라지늄으로 환원시켜 생성된 아질산이온을 설파닐아마이드와 반응시켜 적색의 다이아조화합물을 520 nm에서 표준물질과 비교하여 연속적으로 비색정량하였다.

표준용액 조제

표준용액의 조제시 사용한 질산성 질소는 순도 99%의 질산칼륨(KNO₃, Simga, USA)을 사용하였으며, 질산칼륨(KNO₃) 1.6471 g을 정확히 달아 100 mL 용량 플라스크에 넣고 5% acetic acid 용액으로 표준까지 채워 질산성 질소의 농도가 10 mg/mL가 되도록 표준용액을 제조하였고, 이를 1~5 mL씩 100 mL 용량플라스크에 첨가한 후 5% acetic acid 용액으로 희석하여 질산성 질소 농도가 1~5% 되도록 조제하였다.

수분함량 분석

시료중의 수분 함량은 ISO 6488 방법으로 50 g의 담배시료를 400 mL cyclohexane으로 3시간 증류하여 포집된 물의 부피를 측정하여 정량하였다.

불확도 추정방법

GUM(ISO, 1993)과 EURACHEM(EURACHEM 1995, 2000)에 근거하여 모델관계식을 설정하고, 각각의 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였다.

모델 관계식 설정

시료 중 질산성 질소 함량을 구하기 위한 식은

식(1)과 같이 설정하였다. 전체적인 불확도 요인 및 인자들에 대한 세부내용과 약어는 Table 1에 나타내었고, 이를 Fig. 1과 같이 도식화하였다.

$$C_s = \frac{C_e \times V_f \times 100}{W_s} \times \frac{100}{100 - C_w} \quad (1)$$

- C_s : Concentration of sample(mg/g)
- C_e : Concentration of sample in extraction solution(mg/mL)
- V_f : Final volume of sample(mL)
- W_s : Weight of sample(mg)
- C_w : Concentration of water in sample(%)

요인별 측정값 및 표준불확도

(standard uncertainty, $u(x_i)$)

본 실험에서는 반복 측정의 평균값을 측정값으로 사용할 경우, 식(2)을 적용하여 A type 표준불확도를 구하였고, 저울과 용량 플라스크, 피펫, 메스 실린더 등 고정성적서상의 표시된 불확도를 사용하는 경우나 반복측정을 실시하지 않고 불확도를 산출하는 경우에는 B type 표준불확도를 구하였다. 자유도는 KOLAS에서 발간한 측정결과와 불확도 산정 및 표현을 위한 지침에 따라 구하였다. 반복측정실험의 경우 불확도의 제한조건식은 $\sum(x_i - \bar{x}) = 0$ 뿐이므로 임의로 결정될 수 있는

Table 1. Uncertainty components associated with the analysis of nitrate from burley leaf tobacco

Description	Parameter(abbreviation)	Source	Source of data
Preparation of standard solution	Weight of $KNO_3(W_{NO3})$	Calibration Repeatability Resolution	Balance calibration certificate Repeated balance analysis Suppliers specification
	Purity of $KNO_3(P_{KNO3})$	Purity	Suppliers specification
	Dilution of $KNO_3(STD_{0-5v,p})$	Calibration Repeatability Temperature	Calibration certificate Repeated balance analysis Replicate volume analysis
Extraction of sample	Weight of sample(W_s)	Calibration Repeatability Resolution	Balance calibration certificate Repeated balance analysis Suppliers specification
	Final volume of sample(V_f)	Calibration Repeatability Temperature	Balance calibration certificate Repeated balance analysis Replicate volume analysis
Calibration curve	Linearity(L_c)	Calibration	Linear least square method
Analysis of sample	Concentration of sample in the extraction solution(C_e)	Repeatability	Replicate analysis of sample across 10 batches
Water analysis of sample	Weight of sample(W_{s2})	Calibration Repeatability Resolution	Balance calibration certificate Repeated balance analysis Suppliers specification
	Volume of adapter for water analysis(V_{f2})	Calibration Repeatability Temperature	Balance calibration certificate Repeated balance analysis Replicate volume analysis

버어리중 담배 중 질산성 질소에 대한 측정불확도

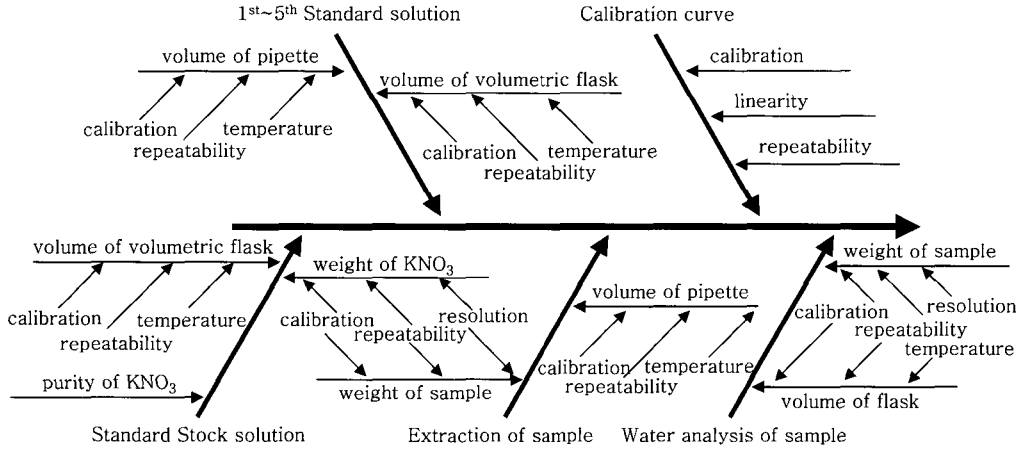


Fig. 1. Fish bone diagram of uncertainty sources in nitrate analysis.

$(x_i - \bar{x})$ 는 $n-1$ 개이므로 자유도를 $n-1$ 로 계산하였으며, 최소제곱방법에 의해 직선의 절편과 기울기를 결정하기 위하여 n 개의 독립적인 관측값이 사용된 경우에는 절편 또는 기울기에 대한 표준불확도의 자유도를 $n-2$ 로 계산하였다.

$$u(x_i) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

n : Number of measurements
 s : Standard deviation

검량선의 불확도(uncertainty of calibration curve)

질산성 질소와 같이 표준물질에 대한 미지시료의 농도를 상대 비색법으로 정량함에 있어서는 여러 개의 농도로 희석하여 검량선을 작성한 후 분석하였으며, 검량선은 EURACHEM(1995)에서 제시한 linear least fitting을 이용하여 1차 선형 회귀식 식(3)으로 나타내었다. 이 때 상대표준불확도는 식(4)과 같이 구하였으며, 이는 식(5)와 식(6)을 이용하여 산출하였다.

$$A_j = C_i \times B_i + B_0 \quad (3)$$

A_j : J^{th} measurement of the ares of the J^{th} calibration standard

C_i : Concentration of the i^{th} calibration standard

B_i : Slope of the calibration curve

B_0 : Intercept of the calibration curve

$$u(C_0) = \frac{S}{B} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad (4)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - B_0 + B_i C_j]^2}{n-2}} \quad (5)$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2 \quad (6)$$

p : Number of measurements to determine C_0

n : Number of measurements for the calibration

C_0 : Concentration of nitrate in the extraction solution

\bar{C} : Mean value of the different calibration standards(n number of measurements)

i : Index for the number of calibration standards

j : Index for the number of measurements to obtain the calibration curve

합성표준불확도(combined standard uncertainty, $U_c(y)$)

최종결과의 합성표준불확도는 ISO guide(ISO, 1993)에 따라 측정된 각각의 상대표준불확도를 합성하여 식(7)을 이용하여 구하였다.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (7)$$

포함인자(coverage factor, k)

포함인자 k 를 구하기 위해서는 합성표준불확도의 유효자유도(ν_{eff})를 추정하여야 하는데 이는 Welch-Satterthwaite 공식(8)을 이용하여 구한 후 신뢰수준을 고려하여 t 분포도에서 그 값을 추정하였다.

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{[c_i u(x_i)]^4}{\nu_i}} \quad (8)$$

확장불확도(expanded uncertainty, U)

산출된 합성표준불확도에 신뢰수준에 상응하는 k 를 곱하여 식(9)과 같이 확장불확도를 구하였다.

$$U = k u_c(y) \quad (9)$$

결과 및 고찰

시료 무게 측정에 대한 불확도

시료를 측정하는데 사용하는 저울에 대한 교정 성적서상의 불확도는 ± 0.125 mg의 불확도를 가지고 있으므로, 이 값을 2로 나누어 줄으로써 B type의 표준불확도($u(W_s)$)는 $0.0000625(0.000125/2)$ g이 된다. 따라서 시료 0.25 g을 측정하는데 있어 상대 표준불확도($u(W_s)/W_s$)는 $0.00025(0.0000625/0.25)$ 이었다.

시료 추출용액 조제에 대한 불확도

담배시료에 대한 질산성 질소를 연속으로 자동 비색정량함에 있어서 시료추출용 5% acetic acid 용액은 순도 99.7% 이상의 acetic acid(Sigma, USA)를 사용하여 2,000 mL를 일반적으로 조제한 다. 5% acetic acid 용액의 농도변화에 대한 불확도는 95% 신뢰수준에서의 허용오차인 $\pm 0.25\%$ 수준에서는 정량값에 영향이 없다는 보고(Bran+Lubbe, 1995)에 따라 시료 추출용액 조제에 대한 불확도는 고려하지 않았다.

시료 추출용액 첨가량에 대한 불확도

시료에 추출용액을 25 mL 첨가하므로 25 mL 부피에 대한 불확도를 고려하였다. 즉, 25 mL 피

펫 사용에 대한 개인 불확도인 A type 표준불확도($u(V_{f1})$), B type 표준불확도($u(V_{f2})$), 표준기물에 대한 사용 피펫의 표준불확도($u(V_{f3})$) 및 물 부피 팽창계수에 의한 불확도($u(V_{f4})$)를 각각 구하고 각 불확도 인자를 합성하였다.

25 mL 피펫 사용에 대한 A type 표준불확도를 구하기 위하여 25 mL 피펫에 표선까지 증류수를 채운 후 흘러나온 증류수의 무게를 10회 반복측정하였다. Modeling equation(Y)는 사용 피펫(a)에서 교정값(b)를 뺀 값으로 구하였고, 감응계수는 Modeling equation에서 편미분하면 1이 되기 때문에 고려하지 않았다. 피펫 사용에 따른 개인 불확도인 A type 표준불확도는 0.00378 mL이었다. B type 표준불확도는 피펫의 반범위가 0.02 mL이었고, 신뢰구간이 주어지지 않으므로 직사각형 분포(ISO, 1993)로 간주하여 이것을 $\sqrt{3}$ 으로 나누면 0.0231 mL이었다. 따라서 표준기물에 대한 사용 피펫의 표준불확도는 교정성적서상의 표준불확도 0.013 mL를 2로 나눈값 0.0065 mL와 B type 불확도를 합성하면 표준불확도는 $0.0240(\sqrt{0.0231^2 + 0.0065^2})$ mL이었다.

온도변화에 따른 물의 부피변화에 대한 불확도는 실험실의 온도변화가 $\pm 3^\circ\text{C}$ (95% 신뢰수준)이고 물의 팽창계수는 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 이다. 따라서 95% 신뢰수준으로 온도에 따른 부피변화의 불확도는 $\pm V \times 3 \times 0.00021$ 이므로 25 mL 피펫의 불확도는 95% 신뢰수준에서 $0.01575(25 \times 3 \times 0.00021)$ mL이고 표준 불확도는 $0.00788(0.01575/2)$ mL 이었다.

이상에서 25 mL 피펫을 사용한 시료추출용액 첨가에 따른 표준불확도($u(V_f)$)는 불확도 전과의 법칙에 따라 제곱합의 제곱근으로 합성하면 $0.0255(\sqrt{0.00378^2 + 0.0240^2 + 0.00788^2})$ mL이고, 상대 불확도($u(V_f)/V_f$)는 $0.00102(0.0255/25)$ 이었다.

표준용액 조제에 대한 불확도

표준용액은 질산칼륨 1.6471 g을 정확히 취하여 100 mL의 용량플라스크에 넣고 5% acetic acid 용액으로 표선까지 채운 후, 이 용액을 1, 2, 3, 4, 5 mL씩 취해 100 mL 플라스크에 각각 넣고 5% acetic acid 용액으로 표선까지 채워 조제하였다.

따라서 본 표준용액은 담배시료 1 g에 대하여 질산성 질소가 1%(0.1 mg/mL), 2%(0.2 mg/mL), 3%(0.3 mg/mL), 4%(0.4 mg/mL), 5%(0.5 mg/mL)에 상당하며, 표준용액 조제시에 불확도가 나타날 수 있는 인자는 표준물질의 순도, 표준물질의 무게측정, 1 mL와 2 mL 그리고 100 mL 부피 측정에 대한 불확도를 고려하였다.

질산성 질소 표준물질의 순도

시약 제조회사의 규격에서 황산암모늄의 순도는 99%이므로 0.99 ± 0.01 로 가정하고, 신뢰구간이 주어지지 않으므로 직사각형 분포로 간주하여 순도에 대한 표준불확도($u(P_{NCB})$)는 $0.0577(0.01/\sqrt{3})\%$ 이었고, 상대표준불확도($u(P_{NCB})/P_{NCB}$)는 0.00583(0.00577/0.99)이었다.

표준물질의 무게측정

저울의 B Type 표준불확도($u(W_{NCB})$)는 0.0000625(0.000125/2) g이므로 질산칼륨 1.6471 g을 측정하는데 있어서 상대표준불확도($u(W_{NCB})/W_{NCB}$)는 0.0000379(0.0000625/1.6471)이었다.

표준용액 조제시 부피측정

100 mL 부피의 A type 불확도($u(STD_{0-5v1})$)는 앞서의 시료 추출용액 첨가량에 대한 불확도에서 25 mL 피펫 부피 측정과 동일한 방법으로 구한 결과 0.00913 mL이었다. 100 mL 플라스크의 반범위에 의한 B type 표준불확도($u(STD_{0-5v2})$)는 반범위 0.08 mL를 $\sqrt{3}$ 으로 나누어 0.0462 mL이었고, 표준기물에 대한 플라스크의 B type 표준불확도($u(STD_{0-5v3})$)는 교정성적서상의 불확도 0.033 mL를 2로 나눈 0.0165 mL이었다. 온도에 따른 물의 부피변화의 표준불확도($u(STD_{0-5v4})$)는 부피변화가 95% 신뢰수준에서 $0.063(100 \times 3 \times 0.00021)$ mL이고 표준불확도는 0.0315(0.063/2) mL이었다. 100 mL 플라스크의 사용횟수는 표준용액 원액 조제할 때 1회, 이 용액을 희석하여 5수준의 검량선 작성용 표준용액을 조제할 때 5회, 모두 6회를 사용하게 된다. 따라서 100 mL 부피의 합성표준불확도($u(STD_{0-5v})$)는

$0.145(\sqrt{(0.00913^2 + 0.00462^2 + 0.0165^2 + 0.0315^2) \times 6})$ mL 이었고, 상대표준불확도($u(STD_{0-5v})/STD_{0-5v}$)는 0.00145(0.145/100)이었다.

1 mL 부피의 A type 불확도($u(STD_{0-5p1-1})$)는 앞서의 시료 추출용액 첨가량에 대한 불확도에서 25 mL 피펫 부피측정과 동일한 방법으로 구한 결과 0.000337 mL이었다. 반범위에 의한 B type 불확도($u(STD_{0-5p1-2})$)는 반범위 0.01 mL를 $\sqrt{3}$ 으로 나누어 0.00577 mL이었고, 표준기물에 대한 불확도($u(STD_{0-5p1-3})$)는 교정성적서상의 불확도 0.03 mL를 2로 나누면 0.0150 mL이 된다. 1 mL 피펫의 사용횟수는 표준용액 조제시 1%, 3%, 5% 각 1회씩 모두 3회 사용하므로 1 mL 부피의 합성표준불확도($u(STD_{0-5p1})$)는 $0.0103(\sqrt{(0.000337^2 + 0.00577^2 + 0.0150^2) \times 3})$ mL가 되고, 상대표준불확도($u(STD_{0-5p1})/STD_{0-5p1}$)는 0.0103(0.0103/1)이었다.

2 mL 부피의 A type 불확도($u(STD_{0-5p2-1})$)는 앞서의 시료 추출용액 첨가량에 대한 불확도에서 25 mL 피펫 부피측정과 동일한 방법으로 구한 결과 0.00064 mL 이었다. 반범위에 의한 B type 불확도($u(STD_{0-5p2-2})$)는 반범위 0.015 mL를 $\sqrt{3}$ 으로 나누어 0.00866 mL이었고, 표준기물에 대한 B type 불확도($u(STD_{0-5p2-3})$)는 교정성적서상의 불확도 0.005 mL를 2로 나누면 0.0025 mL이 된다. 2 mL 피펫의 사용횟수는 표준용액 조제시 2%, 3% 각 1회, 4%, 5% 각 2회, 모두 6회 사용하므로 2 mL 부피의 합성표준불확도($u(STD_{0-5p2})$)는 $0.0221(\sqrt{(0.000638^2 + 0.00866^2 + 0.0250^2) \times 6})$ mL이 되고, 상대표준불확도($u(STD_{0-5p2})/STD_{0-5p2}$)는 0.0111(0.0221/2)이었다.

질산성 질소 검량선에 대한 불확도

질산성 질소와 같이 표준물질에 대한 미지시료의 농도를 상대 비색법으로 정량함에 있어서는 검량선 자료를 활용하여 EURACHEM(1995)에서 제시된 식에 따라 계산된 linear least fitting procedure로 불확도($u(C_0)$)를 계산한다. 질산성 질소 검량선을 작성하기 위하여 5개의 표준용액을 제조하여, 5회씩 반복 측정하였다. 질산성 질소에

대한 1차 회귀식 $Y = aX + b$ 에서 계수 a 값은 0.9906이었고 상수 b 는 0.0344이었다. 본 식을 편미분하면 1이므로 감응계수는 고려하지 않았다. 표준용액의 농도에 대한 측정값의 상관계수(r)은 0.9999로 높은 상관성을 보였으며 표준불확도($u(L_c)$)는 0.0439%이었다. 또한 담배시료에 대한 5반복 실험에서의 측정값은 2.09%로 상대표준불확도($u(L_c)/L_c$)는 0.0209(0.0436/2.09)이었다.

반복분석에 대한 불확도

버어리종 박1등(C1W) 담배 중의 질산성 질소를 5회 분석한 결과, 반복분석에 대한 A type 표준불확도($u(C_e)$)는 0.0153%(0.0343/ $\sqrt{5}$)이고, 상대불확도($u(C_e)/C_e$)는 0.00735(0.0153/2.09)이었다.

수분함량 분석에 대한 불확도

ISO6488(1981)에 의한 담배중 수분함량 분석은 일정량의 시료를 cyclohexane으로 증류 추출하여 수기에 얻어진 수분량을 측정하는 방법으로 시료의 무게와 수기에 포집된 물의 양을 측정함에 있어 기기 고유의 오차와 개인적인 반복측정 등에서

불확도 요인이 발생할 수 있다.

시료의 무게 측정에 따른 저울의 B type 표준불확도($u(W_s)$)는 앞서 기술한 바와 같이 0.0000625이므로 50 g의 시료측정에 대한 상대표준불확도($u(W_s)/W_s$)는 0.00000125 (0.0000625/50)이었다. 수분 측정용 10 mL 수기의 교정성적서 상의 불확도는 95% 신뢰수준에서 ± 0.03 mL이므로 표준불확도($u(V_{wf})$)는 0.015(0.03/2)mL이었다. 10회 반복측정에 의한 온도변화에 따른 5 mL 물 부피 변화의 표준불확도($u(V_{wp})$)는 0.00192이었다. 따라서 5 mL 부피의 합성표준불확도($u(V_{wf})$)는 0.0151 ($\sqrt{0.015^2 + 0.00192^2}$) mL 이었고, 상대표준불확도($u(V_{wf})/V_{wf}$)는 0.00302(0.0151/5)이었다.

확장불확도

확장불확도는 Table 2에 나타낸 각 불확도 인자들의 상대표준불확도를 불확도 전파의 법칙에 따라 제곱합의 제곱근으로 합성하여 합성표준불확도를 구하고, 이렇게 합성된 측정값과 포함인자 k 를 곱하여 표시하였다.

포함인자 k 를 구하기 위하여 Welch-Satterthwaite

Table 2. Uncertainty in the analysis of nitrate concentration in burley leaf tobacco

Parameter	Value	Degree of freedom	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty	Effective degree of freedom
(x_i)	x_i	ν	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$	$[c_i u(x_i)]^4 / \nu_i$
W_s	0.250	-	0.0000625	0.000250	0.0+E00
V_f	25	9	0.0255	0.00102	1.2E-09
P_{NO3}	0.99	-	0.00577	0.00583	0.0+E00
W_{NO3}	1.6471	4	0.0000625	0.0000379	5.16E-19
STD_{0-5v}	100	9	0.145	0.00145	2.8E-13
STD_{0-5p1}	1	9	0.0103	0.0103	1.3E-09
STD_{0-5p2}	2	9	0.0221	0.0111	1.7E-09
L_c	2.09	4	0.0436	0.0209	4.8E-08
C_e	2.09	4	0.0153	0.00735	7.3E-10
W_{s2}	50	-	0.601	0.00000125	0.0+E00
V_{wf}	5	9	0.0151	0.00302	9.2E-12

Combined standard uncertainty : $u_c(y) = 0.0277$

공식(8)에 의해 유효자유도(ν_{eff})를 계산 한 결과 11.19로서 이에 따른 95% 신뢰수준에서의 $t_{0.95}$ 값은 2.20이므로 포함인자(k)는 2.20이다. 합성표준 불확도는 각 인자들의 상대표준불확도를 합성하였을 때, 그 값은 0.0277이었고, 버어리종 박1등(C1W) 담배 중 질산성 질소의 함량은 2.09%이었다. 따라서 확장불확도(U)는 식(9)와 같이 산출하면 95% 신뢰수준에서 버어리종 박1등(C1W) 담배인 경우 0.13% ($0.0277 \times 2.20 \times 2.09$)이었다.

결과 표현 및 요인별 불확도 분석

버어리종 박1등(C1W) 담배 중 질산성 질소의 함량은 $2.09 \pm 0.13\%$ (95% 신뢰도 구간)와 같이 표현되었다. 즉, 분석결과 값과 비교할 때 6.22% ($0.13/2.09$)가 불확도인 것으로 산출되었다. 또한, 각각의 불확도 인자들이 전체 불확도에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 분석시, 표준용액 검량선이 가장 크게 나타났으며, 표준용액 희석, 반복성, 표준 시약 순도 순이었으나, 시료 무게측정, 시료 추출용액 첨가, 표준시약 무게 측정, 표준용액 조제시 100 mL 플라스크 부피 측정, 수분 함

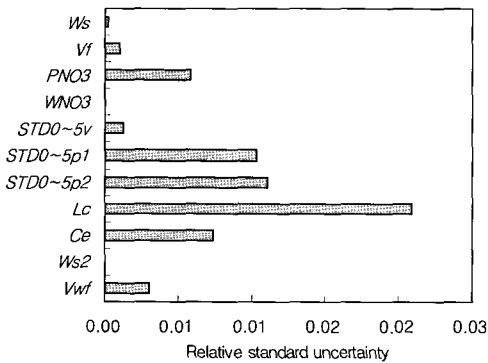


Fig. 2. Contributions of uncertainty factor in nitrate analysis.

W_s : weight of sample, V_f : final volume of sample, P_{NO_3} : purity of KNO_3 , W_{NO_3} : weight of KNO_3 , STD_{0-5v} : dilution of KNO_3 , STD_{0-5p1} : dilution of KNO_3 , STD_{0-5p2} : dilution of KNO_3 , L_c : linearity of calibration curve, C_e : concentration of sample in the extraction solution, W_{s2} : weight of sample

량 반복분석 등은 비교적 적은 영향을 준 것으로 나타났다.

결 론

버어리종 박1등(C1W) 담배 중 질산성 질소 함량을 분석하여 얻은 결과에 대한 신뢰성 정도를 알아보고자 측정불확도를 구하였다. 분석과정에서 불확도가 나타날 수 있는 인자로서 시료무게 측정, 추출용액 조제 및 첨가, 표준용액 조제, 표준용액의 검량선, 실험의 반복성, 시료중의 수분함량 측정 등이 작용하였다. 각 인자들은 GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)과 EURACHEM에 근거하여 수학적 처리 및 통계적 방법에 의해 측정불확도를 추정하였다. 추정방법은 A type 또는 B type으로 산출된 표준불확도 값을 합성하여 합성표준불확도를 산출하고, 확장불확도는 유효자유도로 산출된 포함인자(k)를 곱하여 계산하였다. 버어리종 박1등(C1W) 담배 중 질산성 질소의 함량은 2.09%이었으며, 포함인자(k , 2.20)를 곱한 확장불확도는 0.13%로서 95% 신뢰도 구간에서의 질산성 질소의 결과는 $2.09 \pm 0.13\%$ (95% 신뢰도 구간)과 같이 수치화하여 표현하였다. 질산성 질소 분석의 경우, 불확도 인자 중 전체 불확도에 미치는 영향은 표준용액 검량선, 표준용액 희석, 반복성, 표준 시약 순도 순이었으나, 시료 무게측정, 시료 추출용액 첨가, 표준품 무게 측정, 표준용액 조제시 100 mL 플라스크 부피 측정, 수분 함량 반복분석 등은 비교적 적게 영향을 미치는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

Baik, S.O., Jang, G.C., Lee, U.C. and Han, S.B. (2001) Uncertainty of total alkaloids and reducing sugar determination in flue-cured tobacco. *J. Korea Soc. Tobacco Sci.* 23: 45-52.
 EURACHEM (1995) Quantifying Uncertainty in Analytical measurements. 1st ed., London, UK.
 EURACHEM (2000) Quantifying Uncertainty in

- Analytical measurements. 2nd ed., London, UK.
- ISO (1993) Guide to the Expression of Uncertainty of Measurement, Geneva, Switzerland.
- ISO 15517 (2003) Tobacco-Determination of nitrate content-Continuous flow analysis method.
- ISO 6488 (1981) Tobacco-Determination of water Content.
- Jang, G.C., Lee, U.C., Baik, S.O., and Han, S.B. (2000) Uncertainty in determination of menthol from mentholated cigarette. *J. Korea Soc. Tobacco Sci.* 22: 91-99.
- KRISS (1998) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Daejeon, Korea.
- Lee, J.M., Lee, K.G., and Han, S.B. (2005) Uncertainty evaluation of ammonia determination in burley tobacco. *J. Korea Soc. Tobacco Sci.* 27: 107-113.
- Marato, A., Boque, R., Riu, J. and Rius, F.X. (1999) Evaluating uncertainty in routine analysis. *Trends in Analytical Chemistry* 18: 577-584.
- Marato, A., Riu, J., Boque, R. and Rius, F.X. (1999) Estimating uncertainties of analytical results using information from the validation process. *Analytica Chimica Acta* 391: 173-185.
- Meinrath, G., Ekberg, C., Landgren, A. and Lijenzin, J.O. (2000) Assessment of uncertainty in parameter evaluation and prediction. *Talanta* 51: 231-246.
- NAMAS (1995) The Expression of uncertainty and confidence in measurement for calibrations, NIS3003. 8th ed., NAMAS, NPL, Teddington
- NIST (1993) *Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*. NIST Technical Note 1297, NIST, Gaithersburg, MD, USA.
- Ricardo, J.N., Silva, B., Camoes, M.F. and Barros, J.S. (1999) Validation and quality control schemes based on the expression of results with uncertainty. *Analytica Chimica Acta* 393: 167-175.