Journal of the Korea Society of
Tobacco Science Vol. 22, No. 1, 91~98(2000)
Printed in Republic of Korea

담배 중 멘톨 분석에 대한 불확도 측정

장기철* · 이운철 · 백순옥 · 한상빈
한국인삼연초연구원 분석부
(2000년 6월 5일 접수)

Uncertainty in Determination of Menthol from Mentholated Cigarette

Gi Chul Jang*, Un Chul Lee, Soon Ok Baik and Sang Bin Han
Korea Ginseng and Tobacco Research Institute
(Received June 5, 2000)

ABSTRACT : This study was carried out to evaluate the uncertainty in the analysis of menthol content from the mentholated cigarette. Menthol in the sample cigarette was extracted with methanol containing an anethole as an internal standard, and then analyzed by gas chromatography. As the sources of uncertainty associated with the analysis of menthol, were the following points tested, such as the weighing of sample, the preparation of extracting solution, the pipetting of extracting solution into the sample, the preparation of standard solution, the precision of GC injections for standard & sample solution, the GC response factor of standard solution, the reproducibility of menthol analysis, and the determination of water content in tobacco, etc. For calculating the uncertainties, type A of uncertainty was evaluated by the statistical analysis of a series of observation, and type B by the information based on supplier's catalogue and/or certificated of calibration. Sources of uncertainty were subsequently included and mathematically combined with the uncertainty arising from the assessment of accuracy to provide the overall uncertainty. It was shown that the main source of uncertainty came from the errors in the reproducibility of menthol and water determination, the purity of menthol reference material in the preparation of standard solution, and the precision of GC injections for sample solution. The errors in sample weighing and volume measurement contributed relatively little to the overall uncertainty. The expanded uncertainty in the mentholated cigarettes, Korean and American brand, at 0.95 level of statistical confidence was ±0.06 and ±0.07 mg/g for a menthol content of 1.89 and 2.32 mg/g, respectively.

Key words **: uncertainty, menthol, gas chromatography.**

불확도란 충분히 타당성 있는 이유에 의해 측정량에 영향을 미칠 수 있는 값들의 분산을 특성화시킨 인자라고 국제표준화기구(ISO, 1993)에서 정의하고 있으며, 이를 간단히 표현하면 측정값에 대한 정확성 또는 신뢰성 정도를 숫자화하여 표시하는 것이라 할 수 있다.

* 연락저자 : 305-345 대전광역시 유성구 신성동 302번지, 한국인삼연초연구원
* Corresponding author : *Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, 302 Shinsung-Dong, Yusong-Ku, Taejon 305-345, Korea*

분석자가 정확한 측정값을 얻기 위해 많은 노력을 기울이고 있지만 참값은 구할 수가 없다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. 그러나 측정값의 신뢰성을 높이기 위해서는 분석과정에서 불가피하게 따르는 불확실한 사항들을 반드시 고려하여 측정결과에 표시해 줄 필요성이 있다.

불확도 개념을 고려한 분석 결과는 제품의 품질관리, 기초 및 응용연구, 법률 규격제정, 국제적인 측정비교 등에 널리 이용되고 있고, 국제표준화기구(ISO, 1993)의 시험 · 검사기관 인정 기준에도 측정 결과에 대한 불확도 표시를 의무화 하고 있는 실정이다. 또한 대부분의 교정검사기관에서는 부피, 질량, 온도, 습도, 길이 및 분석기기 등의 여러 분야에 대한 불확도 측정 결과를 발행하여 이를 이용한 분석결과에 대한 신뢰성을 높이고자 노력하고 있다.

화학분석 분야에 있어서 불확도 측정과 관련된 연구로는 산-염기 적정, 세라믹 제품 중의 카드뮴 함량, 빵 중의 유기인계 농약 잔류량, 육류 중의 단백질 함량 등에 대한 보고(Eurachem, 1995)가 있고, 그 밖에도 식물체 중의 무기원소 함량(Ricardo 등, 1999), 토양중 중금속 함량(Marato 등, 1999), 세라믹제품의 색상차이(Clarke 등, 1999), 가스 중의 이산화탄소 농도(Kuselman 등, 1996), GC 및 HPLC 분석(Barwick, 1999), 평형 농도(Stephen, 1999) 및 불확도 평가 방법(Meinrath 등, 2000; Marato 등, 1999) 등의 많은 연구가 이루어지고 있다.

일반적으로 불확도는 같은 성분을 분석할 경우라도 분석 방법 자체가 다르면 불확도 값도 달라질 수 있겠고, 분석과정이 복잡할수록 그에 다른 오차요인이 많아지게 되어 불확도 값이 커지며, 또한 시료에 미량으로 함유된 성분을 분석할 경우가 다량으로 함유된 성분을 분석할 때 보다 불확도 값이 상대적으로 크게 나타나는 것(Eurachem, 1995; Meinrath 등, 2000; Marato 등, 1999)으로 알려져 있다.

담배 화학성분 분석과정에서 분석오차는 기본적으로 무게 측정시 저울의 정확성, 부피 측정시 사용된 초자 자체 눈금과 실험자의 눈금 맞추기 및 실험실 온도의 영향, 표준물질의 순도와 분자량, 화학 반응, 사용된 분석기기 및 장비 등과 같은 여러 부분에서 불확도 요인이 존재할 수 있으나 아직까지 담배와 관련된 연구 분야에서 불확도를 표시해 준 사례는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 멘톨 제품담배 중의 멘톨 함량을 정량할 때 시료 무게 측정, 추출용액 조제, 추출용액 첨가, 표준용액 조제, 표준용액의 GC 검출기 반응계수, 표준용액 및 시료 추출용액의 GC 주입, 실험의 반복성, 수분함량 측정 등의 분석과정에서 존재하는 불확도 인자들에 대하여 불확도 값을 측정하고자 하였다.

재료 및 방법

본 시험에 사용된 담배 시료는 궐련 길이가 84 mm인 국내산 및 미국산 멘톨 제품담배를 사용하였다.

시료 중의 멘톨 함량은 AOAC(1990) 분석방법에 준하여 담배 6g에 내부표준물질인 아네톨을 메탄올에 0.5 ㎎/㎖ 되게 조제한 용액 100㎖를 넣고 2시간 동안 진탕한 후 상등액을 기체 크로마토그라피법으로 정량하였다. 기체 크로마토그라프는 HP 5890 series II를 사용하였으며 분리관은 SPB-5 fused silica capillary column(30m×0.25mm ID), 운반기체인 질소의 유속은 1 ㎖/min, 주입구 및 검출기(FID) 온도는 각각 250℃, 분리관 온도는 80℃에서 3 분간 유지하고 3℃/min로 250℃까지 상승시키는 조건으로 시료용액 2㎕를 자동주입기(HP 6980 series Autoinjector)를 이용하여 split mode (60:1)로 주입하였다. 시료 중의 수분 함량은 ISO 6488 (1981) 분석방법에 준하여 담배 50g에 cyclohexane 400㎖를 넣고 3 시간 동안 증류하여 포집된 물의 부피를 측정하여 정량하였다.

표준용액 조제시에 사용한 멘톨 표준물질(순도 99%)은 Aldrich사로 부터 구입하였다. 저울과 용량플라스크, 피펫, 메스 실린더 등의 B type 불확도는 교정 검사기관에서 발부한 교정 검사 성적서에 표시된 불확도 값을 이용하였고, A type 불확도는 반복 측정에 따른 표준편차를 반복회수의 제곱근으로 나누어 구하였다.

분석과정에서 불확도가 나타날 수 있는 각각의

인자들에 대하여 A type 또는 B type 표준불확도 값을 먼저 구하고 난 후 이를 합성시켜 합성 표준불확도 값을 계산하였다. 합성 표준불확도 값을 각 인자들의 특정값으로 나누어 상대 표준불확도 값을 구하고, 최종 확장불확도 값은 각 인자들의 상대불확도를 다시 합성하고 포함인자(k=2, 95% 신뢰수준)와 분석결과를 곱하여 계산하였다(ISO, 1993).

결과 및 고찰

시료 무게 측정에 대한 불확도

시료 6g을 다는데 사용하는 저울에 대한 교정 성적서상의 불확도는 95% 신뢰수준으로 ±0.125 mg의 불확도를 가지고 있으므로, 이 값을 2로 나누어 줌으로써 표준불확도는 0.0625(0.125/2)mg이 된다. 따라서 시료 6g 무게 측정의 상대 표준불확도는 0.0000104(0.0000625/6)이었다.

추출용액 조제에 대한 불확도

추출용액 조제는 아네톨 0.5g을 달아 1000㎖ 용량 플라스크에 넣고 메탄올로 표선까지 채우는 과정이므로 0.5g 무게 측정과 1000㎖ 부피 측정에 대한 불확도를 고려하였다.

아네톨 무게 측정시 저울에 대한 표준불확도는 ±0.0625mg이고, 0.5g 무게 측정에 대한 상대 표준불확도는 0.000125(0.0000625/0.5) 이었다.

1000㎖ 부피에 대한 불확도는 플라스크 자체가 가지고 있는 허용오차, 플라스크의 교정 성적서 상에 나타난 불확도, 눈금읽기에 대한 개인 불확도, 눈금읽기에 사용한 물 부피의 온도 변화에 따른 영향, 그리고 추출용매로 사용하는 메탄올의 온도 변화에 따른 부피변화에서 나타날 수 있다.

1000㎖ 용량 플라스크가 가지는 허용오차는 ±0.4 ㎖ 이고 신뢰구간이 주어져 있지 않음으로 직사각형 분포(ISO, 1993)로 간주하여 이에 대한 표준불확도는 0.23094(0.4/ $\sqrt{3}$)㎖ 이었다. 또한 플라스크의 교정 성적서 상에 표시된 불확도는 0.15 ㎖ (k=2)이며 표준불확도는 0.075(0.15/2)㎖ 이었다.

1000㎖ 용량 플라스크의 눈금맞추기에 따른 개인 불확도(A type)는 플라스크에 대한 반복실험으로 측정하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다. 1000㎖ 용량 플라스크에 눈금까지 물을 10회 채워 질량을 측정하고 물의 비중 0.998625(18℃)으로 나누어 부피를 구하였고, 10회 부피측정시 표준편차는 ±0.08379 이므로 A type 불확도(ISO, 1993)는 0.0265(0.08379/ $\sqrt{10}$)㎖ 이었다.

Table 1. Reproducibility in the volume measurement of 1000㎖ flask

Repeat No.	Weight(g)	Volume* (㎖)
1	997.64	999.014
2	997.68	999.054
3	997.81	999.184
4	997.79	999.164
5	997.70	999.074
6	997.71	999.084
7	997.91	999.284
8	997.75	999.124
9	997.65	999.024
10	997.79	999.164
Mean		999.117
Standard Deviation(SD)		0.08379
Type A (SD/ $\sqrt{n}$)		0.02650

* The density of water at 18℃ is 0.998625

온도 변화에 따른 물의 부피 변화에 대한 불확도를 고려해 주었다. 즉, 실험실의 온도 변화가 ±3℃(95% 신뢰수준), 물의 부피팽창계수는 0.00021/℃ 이다. 따라서 95% 신뢰수준으로서 온도 변화에 따른 부피의 불확도는 ±V×3×0.00021 이므로, 1000㎖ 용량 플라스크의 불확도는 95% 신뢰수준으로 0.63(1000×3×0.00021)㎖ 이고 표준불확도는 0.315(0.63/2)㎖ 이었다.

온도 변화에 따른 용액의 부피 변화는 물 뿐만 아니라 메탄올에 대한 불확도를 고려해 주어야 하는데, 1000㎖ 용량 플라스크의 눈금 맞추기에 대한 부피 불확도를 계산할 경우에 물을 사용하였으나

실제로 아네톨-추출용액을 조제할 경우에는 메탄올을 사용하기 때문이다. 실험실의 온도 변화가 ±3℃(95% 신뢰수준), 메탄올의 부피팽창계수는 0.0012/℃ 이므로 1000㎖ 용량 플라스크의 불확도는 95% 신뢰수준으로 3.6(1000×3×0.0012)㎖ 이고 표준불확도는 1.8(3.6/2)㎖ 이었다.

1000 ㎖ 부피의 합성 표준 불확도는 불확도 전파의 법칙에 따라 각 표준불확도에 대한 제곱합의 제곱근으로

$1.844(\sqrt{0.23094^2+0.075^2+0.0265^2+0.315^2+1.8^2})$ ㎖이 되고, 1000㎖ 부피 측정의 상대 표준불확도는 0.001844(1.844/1000) 이었다.

이상의 부피 측정에 대한 불확도에서 전체 합성 표준 불확도 값에 가장 크게 영향을 주는 것은 실험실 온도 변화에 따른 메탄올 용매의 부피변화로 나타나 용액을 조제할 때에는 온도 변화에 유의해야 될 것으로 판단된다.

추출용액의 첨가량에 대한 불확도

추출용액은 100㎖를 시료에 첨가하기 때문에 100㎖ 부피 측정(50㎖ 피펫 2회 사용)에 따른 불확도를 구하였다.

50㎖ 피펫이 가지는 허용오차는 ±0.07㎖ 이고 신뢰구간이 주어져 있지 않음으로 직사각형 분포로 간주하여 이에 대한 표준불확도는 0.0404 (0.07/$\sqrt{3}$)㎖ 이었다. 또한 피펫의 교정 성적서 상에 표시된 불확도는 ±0.02㎖ (k=2)이므로 표준불확도는 0.01(0.02/2)㎖ 이었다.

눈금 맞추기에 따른 개인 불확도(A type)는 앞서의 1000 ㎖ 용량 플라스크에서 구하는 방법과 같이 피펫에 대한 반복실험으로 측정하였다. 즉, 50 ㎖ 피펫에 눈금까지 물을 10번 채워 질량을 측정하고 물의 비중 0.998625(18℃)으로 나누어 부피를 구하였을 때, 10번 반복 측정에 대한 표준편차는 ±0.007929 로 나타났고, A type 불확도는 0.0025(0.007929/$\sqrt{10}$)㎖ 이었다.

온도 변화에 따른 물의 부피 변화에 대한 불확도는 실험실의 온도 변화 ±3℃(95% 신뢰수준), 물의 부피 팽창 계수 0.00021/℃ 이므로, 온도 변화에 따른 50㎖ 피펫 부피의 불확도는 0.0315(50×3×0.00021)㎖이고 표준불확도는 0.01575(0.0315/2 ㎖이었다.

50㎖ 피펫 부피의 합성 표준 불확도는 불확도 전파의 법칙에 따라 각 표준불확도에 대한 제곱합의 제곱근으로

$0.04457(\sqrt{0.0404^2+0.01^2+0.0025^2+0.01575^2})$ ㎖

이나 추출용액 100㎖를 넣기 위해서 50㎖ 피펫을 2회 사용하므로 100㎖ 부피에 대한 표준불확도는 $0.063(\sqrt{0.04457^2+0.04457^2})$㎖ 이었다.

피펫의 눈금맞추기를 할 때에 물을 사용하였으나, 추출용액은 메탄올로 조제되었기 때문에 온도 영향에 따른 100㎖ 메탄올 부피 변화는 0.36(100×3×0.0012)㎖이고 표준불확도는 0.18(0.36/2)㎖ 이었다.

따라서 추출용액 100 ㎖ 부피에 대한 합성 불확도는 $0.191(\sqrt{0.063^2+0.18^2})$㎖ 이고 상대 표준불확도는 0.00191(0.191/100) 이었다.

표준용액 조제에 대한 불확도

담배 중 멘톨 함량을 정량하기 위한 표준용액 조제는 멘톨 표준물질 0.125g과 내부표준물질인 아네톨 0.25g을 달아 500㎖ 용량플라스크에 넣고 메탄올로 표선까지 채우는 과정이다. 여기서 불확도가 나타날 수 있는 인자는 멘톨 및 아네톨의 무게 측정, 500㎖ 부피 측정, 멘톨 표준물질의 분자량과 순도이며, 아네톨의 분자량과 순도는 내부표준물질로서 표준용액 조제와 아울러 추출용액 조제에도 사용하여 분석 결과값에 영향을 주지 않음으로 불확도 인자에 포함시키지 않았다.

멘톨 및 아네톨 표준물질 무게 : 멘톨 무게 측정 시 저울에 대한 표준불확도는 0.0625mg이고, 0.125 g 무게 측정에 대한 상대 표준불확도는 0.0005 (0.0000625/0.125) 이었고, 아네톨 무게 측정시 0.25g에 대한 상대 표준불확도는 0.00025(0.0000625/0.25) 이었다.

500㎖ 용량플라스크 부피 : 500㎖ 용량플라스크 부피 측정에 대한 불확도는 앞서의 1000㎖ 용량플라스크 부피 측정에 대한 불확도 값을 계산할 때와 같은 방법으로 구하였으며, 500㎖ 부피 측정에 따른 표준불확도는 0.9282 이고 상대 표준불확도는 0.00186(0.9282/500) 이었다.

멘톨의 분자량 : 멘톨의 구조식은 $C_{10}H_{20}O$ 이고

분자량은 156.2682 이다. IUPAC에서 발표된 탄소, 수소 및 산소 원자 1 개의 불확도는 각각 ±0.001, ±0.00007 및 ±0.0003 이고 표준불확도는 직사각형 분포를 가정하여 각각의 값을 $\sqrt{3}$으로 나누면 0.00058, 0.00004 및 0.00017 이다. 멘톨 분자량이 가지고 있는 탄소, 수소 및 산소 원자의 표준불확도는 멘톨의 구조식에 나타난 각각의 원자 개수를 곱하면 0.0058, 0.0008 및 0.00017 이고 합성 표준불확도는 0.005857 ($\sqrt{0.0058^2+0.0008^2+0.00017^2}$) g/mol 이다. 따라서 멘톨 분자량에 대한 상대 표준불확도는 3.75×10^{-5}(0.005857/156.2682) 이었다.

멘톨 표준물질의 순도 : 멘톨 표준물질의 순도에 대한 불확도를 구하기 위해서는 certified reference material, 즉 인증표준물질을 사용해야 되지만 아직까지는 시판되지 않아 구입할 수 없기 때문에 특급시약을 사용하였다. 시약 제조업자의 규격에서 멘톨의 순도는 99%로 표시되어 있으므로 0.99±0.01로 가정하고, 신뢰구간이 정해져 있지 않음으로 직사각형분포로 간주하여 순도에 대한 표준불확도는 0.00577(0.01/$\sqrt{3}$) 이고 상대 표준불확도는 0.00583(0.00577/0.99) 이었다.

표준용액의 GC-FID 반응계수에 대한 불확도

멘톨 표준물질의 농도를 0.0625mg/㎖에서 1.0 mg/㎖까지 달리하였을 때 내부표준물질(아네톨 0.5 mg/㎖)에 대한 각 농도의 GC 검출기 반응계수를 표 2에 나타내었다. 이들 멘톨 표준용액 농도간의 직선성은 상관계수 값이 0.9999 로서 아주 양호하였으나, 각 농도간에 검출기 반응계수 값은 약간의 차이를 보였다. AOAC 방법에 따른 담배 중 멘톨 함량 정량은 하나의 멘톨 표준물질 농도(0.25 mg/㎖)를 사용하지만 시료 중의 멘톨 농도는 0.25 mg/㎖ 수준보다 높거나 또는 낮을 수 있기 때문에 멘톨 표준용액의 여러 농도에 따른 GC 검출기 반응계수(Barwick 1999) 값의 변화를 불확도 인자로서 포함시켰다. 그 결과 멘톨 표준용액의 5 수준 농도별 반응계수는 표준편차가 ±0.0129 이므로 A type 불확도는 0.00577(0.0129/$\sqrt{5}$) 이고 상대 표준불확도는 0.00657(0.00577/0.8789) 이었다.

Table 2. Uncertainty of GC-FID response factor from menthol-anethole standard solution

Menthol (mg/㎖)	Anethole (mg/㎖)	Peak area ratio (menthol/anethole)	GC-FID response factor
0.0625	0.5	0.1380	0.8976
0.125	0.5	0.2796	0.8859
0.25	0.5	0.5679	0.8723
0.5	0.5	1.1457	0.8649
1.0	0.5	2.2641	0.8736
Mean			0.8789
Standard Deviation(SD)			0.01291
Type A (SD/$\sqrt{n}$)			0.00577

표준용액의 GC 반복주입에 대한 불확도

멘톨 표준물질 0.25mg/㎖과 내부표준물질인 아네톨 0.5mg/㎖이 혼합되어 있는 표준용액을 기체크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램상에 나타난 멘톨 봉우리와 아네톨 봉우리의 면적비로 반응계수 값을 구하였으며, 10회 반복 주입에 따른 반응계수의 표준편차가 ±0.00514로 나타나 A type 표준불확도는 0.00162(0.00514/$\sqrt{10}$) 이었고, 상대 표준불확도는 A type 표준불확도 0.00162를 10회 반복 주입의 평균치 0.8718로 나누면 0.00186 이었다.

시료 추출용액의 GC 반복주입에 대한 불확도

멘톨 제품담배 시료 추출용액을 기체 크로마토그래프에 10회 반복 주입하였을 때, 반복 주입에 따른 시료 중 멘톨 봉우리와 아네톨 봉우리의 면적비에 대한 표준편차가 ±0.00366로 나타나 A type 표준불확도는 0.00116(0.00366/$\sqrt{10}$) 이었고, 상대 표준불확도는 A type 표준불확도 0.00116을 10회 반복 주입의 평균치 0.2248로 나누면 0.00516 이었다.

담배 중의 멘톨 함량 반복분석에 대한 불확도

국내산 및 미국산 멘톨 제품담배 중의 멘톨 함량을 각각 10회 반복 분석한 결과를 표 3에 나타내었다. 반복 분석에 따른 멘톨 함량은 국내산 및 미국산 멘톨 제품담배에서 표준편차가 ±0.0567과

±0.0571 이므로 A type 표준불확도는 0.0179와 0.0181 이고, 상대 표준불확도는 0.00947(0.0179/1.89) 및 0.00779(0.0181/2.32)로 각각 나타났다. 반복분석에 따른 불확도 값은 다른 불확도 인자들에 비해 상대적으로 크게 나타났는데, 이는 시료의 불균일성과도 관련이 있는 것으로 판단되며 멘톨 제품담배 중 멘톨 함량을 분석할 경우에 반드시 반복분석을 해야 될 것으로 사료된다.

Table 3. Reproducibility in the analysis of menthol content from mentholated cigarette

Repeat No.	Korean brand (mg/g)	American brand (mg/g)
1	1.87	2.20
2	1.94	2.29
3	1.98	2.33
4	1.88	2.35
5	1.88	2.37
6	1.92	2.32
7	1.95	2.39
8	1.85	2.34
9	1.79	2.34
10	1.85	2.25
Mean	1.89	2.32
Standard Deviation(SD)	0.0567	0.0571
Type A ($SD/\sqrt{n}$)	0.0179	0.0181

담배 중 수분 함량 분석에 대한 불확도

ISO(1981)의 증류법에 따른 담배 중 수분 함량 분석은 시료 무게 측정과 증류하여 포집된 물의 부피 측정 및 반복 분석에서 불확도 요인이 발생할 수 있다.

시료 무게 측정: 담배 시료 무게 측정시 저울에 대한 표준불확도는 0.0625mg이고, 50g 무게 측정에 대한 상대 표준불확도는 1.25×10^{-6}(0.0000625/50) 이었다.

포집된 물의 부피 측정: 포집된 물의 부피는 10 ml 용량의 수분 측정용 receiver로 측정하였으나 담배 시료 50g을 사용할 경우 포집되는 물의 부피는 6ml 부근에서 나타남으로 6ml 부피 측정에 대한 불확도를 고려하였다. Receiver의 교정 성적서상에 나타난 불확도는 95% 신뢰수준에서 ±0.03ml 이므로 표준불확도는 0.015(0.03/2)ml 이다. 눈금 읽기에 대한 개인 불확도인 A type 불확도는 앞서의 추출용액 조제시의 1000ml 용량 플라스크와 같은 방법으로 구하여 0.001633 이었다. 온도 변화에 따른 6ml 물 부피의 불확도는 0.00378(6×3×0.00021)ml 이고 표준불확도는 0.00189(0.00378/2) ml 이다. 따라서 6ml 부피의 합성 표준불확도는 $0.0152(\sqrt{0.015^2+0.001633^2+0.00189^2})ml$ 이고, 상대 표준불확도는 0.00253(0.0152/6) 이었다.

수분 함량 반복 분석: 국내산 및 미국산 멘톨 제품담배 중의 수분 함량을 각각 5회 반복 분석하였을 때, 국내산 제품담배 중의 수분 함량 평균치는 10.79%, 표준 불확도는 0.0706, 상대 표준불확도는 0.00654(0.0706/10.79) 이었고, 미국산 제품담배 중의 수분 함량 평균치는 12.46%, 표준 불확도는 0.0799, 상대 표준불확도는 0.00641(0.0799/12.46)로 각각 나타났다.

확장불확도

확장 불확도는 각 불확도 인자들의 상대 표준불확도 값을 불확도 전파의 법칙에 따라 제곱합의 제곱근으로 합성하고, 합성된 값에 분석결과값과 포함인자 2(95% 신뢰수준)를 곱하여 표시한다(ISO, 1993).

표 4에 멘톨 제품담배 중의 멘톨 함량을 분석하는 과정에서 나타난 각 인자들의 불확도 값을 요약하여 나타내었다. 각 인자들의 상대 표준불확도 값을 합성하였을 때, 그 값은 국내산 및 미국산 멘톨 제품담배에서 각각 0.016과 0.015로 나타났고, 국내산 및 미국산 제품담배 중의 멘톨함량은 각각 1.89 mg/g과 2.32mg/g 이었다. 따라서 확장불확도 값은 95% 신뢰수준에서 국내산 제품담배인 경우 0.06(0.016×1.89×2)mg/g, 미국산 제품담배는 0.07(0.015×2.32×2)mg/g 이었으며, 분석결과 값과 비교할 때 약 ±3% 정도가 불확도인 것으로 나타났다.

Table 4. Overall uncertainty in the analysis of menthol content from mentholated cigarette

Description		Value	Stancard Uncertainty	Relative Standard Uncertainty
Sampling	Weighing of tobacco	6	0.0000625	1.04×10^{-5}
Preparation of extracting solution	Weighing of anethole(ISTD)	0.5	0.0000625	1.25×10^{-4}
	Volume (1000㎖)	1000	1.844	1.84×10^{-3}
Pipetting of extracting solution	Volume (100㎖)	100	0.191	1.91×10^{-3}
Preparation of standard solution	Weighing of menthol standard	0.125	0.0000625	5.00×10^{-4}
	Weighing of anethole(ISTD)	0.25	0.0000625	2.50×10^{-4}
	Volume (500㎖)	500	0.9282	1.86×10^{-3}
	Formula weight of menthol standard	156.2682	0.005857	3.75×10^{-5}
	Purity of menthol standard	0.99	0.00577	5.83×10^{-3}
Standard calibration	Response factor	0.8789	0.00577	6.57×10^{-3}
Reproducibility of GC injection	Standard solution	0.8718	0.00162	1.86×10^{-3}
	Sample solution	0.2248	0.00116	5.16×10^{-3}
Reproducibility of menthol determination	Korean brand	1.89	0.0179	9.47×10^{-3}
	American brand	2.32	0.0181	7.79×10^{-3}
Water content of tobacco	Weighing of tobacco	50	0.0000625	1.25×10^{-6}
	Volume (6㎖)	6	0.0152	2.53×10^{-3}
Reproducibility of water determination	Korean brand	10.79	0.0706	6.54×10^{-3}
	American brand	12.46	0.0799	6.41×10^{-3}

각 불확도 인자들의 상대 표준불확도 값이 전체 불확도에 미치는 영향을 보면, 멘톨 함량의 반복분석에 따른 불확도가 가장 큰 것으로 나타났고, 그 다음이 표준용액의 GC 검출기 반응계수, 수분 함량 반복분석, 표준시약의 순도 및 추출용액의 GC 반복주입 등의 순이었으나 부피 측정과 무게 측정, 표준용액의 GC 반복주입 등은 비교적 적은 영향을 준 것으로 나타났다.

결 론

멘톨 제품담배 중의 멘톨 함량을 분석하여 얻은 결과에 대한 신뢰성 정도를 알아보고자 측정불확도 값을 구하였다. 멘톨 분석은 시료를 내부표준물질인 아네톨을 첨가한 메탄올로 추출하여 기체 크로마토그래피법으로 정량하였다. 분석과정에서 불확도가 나타날 수 있는 인자로 무게 측정, 추출용

액 조제, 추출용액 첨가, 표준용액 조제, 시료용액 및 표준용액의 GC 주입, 표준용액의 GC 검출기 반응계수, 실험의 반복성, 담배 중의 수분 함량 측정 등을 선정하였다. 각 인자들에 대하여 통계적으로 구할 수 있는 A type 불확도 값은 반복측정에 따른 표준편차를 이용하고, B type 불확도는 제조규격이나 교정성적서에 표시된 값을 사용하였다. 각 불확도 인자들에 대한 표준불확도 값을 먼저 구하고 난 후 이를 합성시켜 합성 표준불확도 값을 계산하였고, 최종 확장불확도 값은 각 인자들의 상대불확도를 다시 합성하고 포함인자(k=2, 95% 신뢰수준)와 분석결과를 곱하여 계산하였다. 멘톨 제품담배 중의 멘톨 함량 분석시 나타나는 불확도 인자 중에서 총 불확도에 미치는 영향은 실험의 반복성, GC 검출기 반응계수 및 표준물질의 순도 등이 컸으나, 이에 비해 무게 평량과 부피 측정은 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 국내산 멘톨 제품담배 중의 멘톨함량은 1.89 mg/g이고 확장불확도는 0.06 mg/g (k=2), 미국산 멘톨 제품담배 중의 멘톨함량은 2.32 mg/g이고 확장불확도는 0.07 mg/g (k=2) 이었다.

참 고 문 헌

Association of Official Analytical Chemists (1990) Menthol in cigarette filler - Gas chromatographic method. 15th ed. pp.67-68.

Barwick, V. J. (1999) Sources of uncertainty in gas chromatography and high-performance liquid chromatography(Review). *Journal of Chromatography A*, 849;13-33.

Clarke, P. J., A. R. Hanson and J. F. Verrill (1999) Determination of colorimetric uncertainties in the spectrophotometric measurement of colour. *Analytica Chemica Acta* 380; 277-284.

Eurachem (1995) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 1st ed. pp.1-86. Laboratory of the Government Chemist, London.

Kuselman, I., B. Anisimov, L. Turovsky and A. Shenhar (1996) The uncertainty of carbon dioxide determination in gaseous mixtures. *Analytica Chemica Acta* 318; 327-333.

International Standard, ISO 6488 (1981) Tobacco - Determination of water content (Reference method).

ISO (1993) International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology. VIM. *International Organisation for Standardization.* Geneva. Switzerland.

ISO (1993) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. *International Organisation for Standardization.* Geneva, Switzerland.

Maroto, A., J. Riu, R. Boque and F. X. Rius (1999) Estimating uncertainties of analytical results using information from the validation process. *Analytica Chimica Acta* 391; 173-185.

Maroto, A., R. Boque, J. Riu, F. X. Rius (1999) Evaluating uncertainty in routine analysis. *Trends in Analytical Chemistry* 18; 577-584.

Meinrath G., C. Ekberg, A. Landgren and J. O. Liljenzin (2000) Assessment of uncertainty in parameter evaluation and prediction. *Talanta* 51; 231-246.

Ricardo, J. N., B. Silva, M. F. Camoes and J. S. Barros (1999) Validation and quality control schemes based on the expression of results with uncertainty. *Analytica Chimica Acta* 393; 167-175.

Stephen E. Cabaniss (1999) Uncertainty propagation in geochemical calculations: nonlinearity in solubility equilibria. *Applied Geochemistry* 14; 255-262.