

AAS 및 ICP-AES에 의한 조제분유 중 칼슘 함량 분석의 측정불확도 산정

전장영* ·곽병만 ·안장혁 ·공운영
남양유업(주) 중앙연구소

Quantifying Uncertainty of Calcium Determination in Infant Formula by AAS and ICP-AES

Jang-Young Jun*, Byung-Man Kwak, Jang-Hyuk Ahn, and Un-Young Kong
Research and Development Center, Namyang Dairy Products Corporation

Uncertainty was quantified to evaluate calcium determination result in infant formula with AAS (Atomic Absorption Spectrometry) and ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry). Uncertainty sources in measurand, such as sample weight, final volume of sample, sample dilution and the instrumental result were identified and used as parameters for combined standard uncertainty based on the GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) and Draft EURACHEM/CITAC Guide. Uncertainty components of each sources in measurand were identified as resolution, reproducibility and stability of chemical balance, standard material purity, standard material molecular weight, standard solution concentration, standard solution dilution factor, sample dilution factor, calibration curve, recovery, instrumental precision, reproducibility, and stability. Each uncertainty components were evaluated by uncertainty types and included to calculate combined uncertainty. The kinds of uncertainty sources and components in the analytical method by AAS and ICP-AES were same except sample dilution factor for AAS. The analytical results and combined standard uncertainties of calcium content were estimated within the certification range (367 ± 20 mg/100 g) of CRM (Certified Reference Material) and were not significantly different between method by AAS followed by ashing and method by ICP-AES followed by acid digestion as 359.52 ± 23.61 mg/100 g and 354.75 ± 16.16 mg/100 g, respectively. Identifying uncertainty sources related with precision, repeatability, stability, and maintaining proper instrumental conditions as well as personal proficiency was needed to reduce analytical error.

Key words: uncertainty, calcium, infant formula, AAS, ICP-AES

서 론

조제분유는 원유 또는 유가공품을 주원료로 하고 이에 영유아의 성장발육에 필요한 영양소를 첨가하여 모유의 성분과 유사하게 제조한 것을 말하며(1), FAO/WHO의 CODEX규격에는 infant formula(영유아용 조제식품)의 정의를 영아의 정상적인 영양소 요구량을 충족시키기 위하여 필요시에 모유의 대체물로서 사용되는 액상 또는 분말상의 조제식품이라고 하고 있다(2).

이러한 목적으로 제조된 조제분유는 설계된 영양소 구성성분으로 적합하게 제조되어야만 영유아의 적절한 영양소 섭취에 도움이 될 수 있으므로, 생산된 조제분유의 영양소 함량의 적합성 검사업무는 매우 중요하다. 그 중 칼슘은 인체에서 가장 풍부한 무기질로서 뼈와 치아의 주요구성성분이며, 혈액, 세

포의액, 근육과 기타조직에 존재하여 혈액응고, 근육수축과 이완, 심장의 규칙적인 박동, 신경의 흥분과 자극전달, 각종 체내 효소의 활성화 및 세포막을 통한 물질이동의 조절인자 역할 등 중요한 생리작용을 하는 필수적인 영양소중의 하나이다(3). 칼슘을 분석하는 방법에는 $KMnO_4$ 적정법(4), EDTA-chelate적정법(5), 원자흡광광도계법(Atomic Absorption Spectrometry: AAS법)(6,7), 유도결합플라즈마법(Inductively Coupled Plasma: ICP법)(8) 등이 있다. 이 중 AAS법과 ICP법은 정밀한 분석이 요구되는 경우에 널리 사용되는 방법으로 시료를 일정량 취하여 탄화 및 회화를 거쳐 무기질 성분만 남기는 건식분해 또는 시료를 킬달플라스크에 취하여 $HNO_3 \cdot HClO_4$ 를 가해 산분해하는 습식분해의 시료전처리 과정을 거쳐 이를 일정량의 시험용액으로 만든 후 기기에 주입하여 칼슘함량을 알아내는 방법이다.

이러한 공인된 방법들에 의해 조제분유 중의 칼슘함량을 분석할 경우 아무리 정확한 실험을 한다 하더라도 동일한 결과를 산출하기란 불가능하다. 다른 모든 시험, 측정에 있어서도 시료전처리 과정 및 분석기기의 오차로 인하여 반복실험 결과마다 차이가 발생하는 것은 필수불가결하다. 이에 시험검사와 관련된 과학자들은 시험기관마다 또는 시험원마다 상이하게 도

*Corresponding author: Jang-Young Jun, Department of R&D Center, Namyang Dairy Products Co., Ltd. Bongan-ri, Janggi-myun, Gongju-si, Chungcheong nam-do, Korea
Tel: 82-41-857-1551
Fax: 82-41-857-7933
E-mail: junjang0@hanmail.net

출되는 결과의 차이를 최소화하기 위하여 반복실험을 통한 합리적인 통계처리에 대한 노력을 해왔으며, 분석기기 제조와 관련된 과학자들은 분석기기의 정밀성, 재현성, 안정성을 최대한 우수하게 만들기 위한 각고의 노력을 해왔다.

이러한 노력의 일환으로 1970년대 국제도량형위원회(CIPM)를 중심으로 한 측정결과의 평가를 위한 측정불확도 이론의 접근을 시작으로 1993년에는 국제표준화기구(ISO)에서 시험분석 및 교정결과의 품질에 대한 척도로서 측정불확도 표현지침(GUM: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)(9)이 발간되어 분석오차에 대한 수학적, 통계적 이론이 제시되었으며, NIST(National Institute of Standards and Technology, USA)에서도 guideline이 발간되었고(10), 1995년에는 EURACHEM Uncertainty Working Group에서 CITAC 및 AOAC International과 공동연구를 통해 Draft EURACHEM/CITAC Guide(11)가 발간되어 측정불확도에 대한 수학적, 통계적 이론 및 화학실험에 있어서의 예시가 제시되었다.

국내에서는 한국표준과학연구원에서 1998년도에 측정불확도 표현지침(12)을 발간하였으며, KOLAS(Korea Laboratory Accreditation Scheme) 사무국에서는 2000년도에 측정결과의 불확도 산정 및 표현을 위한 지침(13)을 발간하고 시험·검사기관의 측정불확도 산정 능력을 의무화하고 있다. 식품의 시험검사와 관련해서는 Kim 등(14)이 옥수수유 중 미량의 농약 분석에 대한 측정불확도를 발표하였고, 또 다른 Kim 등(15)은 야채음료 중 비타민 C 분석에 있어서의 측정불확도 추정 사례를 발표하였으나, 다양한 시험방법들에 있어서 적절한 불확도인자 선정이나 합리적인 측정불확도 합성을 위하여 많은 의견들이 제시되어야 하며 체계적이고 합리적인 정립이 필요한 실정이다.

이에 복잡한 매질 특성을 갖고 있는 식품 중 영양성분의 함량분석 과정에서 추정되는 불확도 산정을 통해 분석결과의 합리적인 검증에 위한 연구의 일환으로, AAS 및 ICP-AES에 의한 조제분유 중의 칼슘함량 분석 결과에 있어서 영향을 주는 인자들을 파악하고 평가하여 각각의 불확도 인자들이 최종 실험결과에 미치는 영향을 비교 산정하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에서는 실험결과 검증을 위해 칼슘 함량이 367 ± 20 mg/100 g으로 알려져 있는 인증표준물질(CRM: Certified Reference Material)인 Infant Formula SRM 1846(Standard Reference Material 1846, NIST, USA)을 시료로 사용하였으며, 정성 및 정량분석을 위해서 사용된 칼슘 표준품은 High Purity사(Charleston, USA)에서 구입하여 사용하였다. 그 밖의 시약으로 HNO₃와 HCl은 electronic grade를 사용하였고, SrCl₂는 Merck사(Darmstadt, Germany)에서 구입한 특급시약을 사용하였다. 초순수는 EASY pure system(Barnstead, Dubuque, IA, USA)에 의해 18.0 MΩ 수준으로 정제된 물을 사용하였다.

AAS 분석을 위한 시료 전처리

AAS에 의한 칼슘 분석은 식품공전법(6)과 AOAC Method(7)의 시험방법을 기준으로 수행하였다. 시료 약 2.5 g을 1 mg까지 정밀히 도가니에 취하고 예비탄화한 후, 회화로서 500°C에서 백색이 될때까지 회화하였다. 여기에 HCl(1→2) 10 mL를 가하고, 수욕상에서 완전 증발건조시킨후 HCl(1→4) 10 mL를 가해 수분 가열하였다. 이 액을 여과하여 100 mL 메스플라스

Table 1. Analytical condition of calcium by AAS

AAS	
Classification	Condition
Wavelength (nm)	422.7
Slit (nm)	0.70
Current (mA)	10

Table 2. Analytical condition of calcium by ICP

ICP	
Classification	Condition
Wavelength (nm)	317.933
Sample gas flow (L/min)	0.7
Plasma gas flow (L/min)	12
Auxiliary gas flow (L/min)	0
Nebulisation flowrate (L/min)	0.02
Nebulisation pressure (bar)	1.0
Entrance slit	20
Exit slit	80
Increment (nm)	0.004
Generator power (W)	1,000

크에 옮긴 후 2.5 mL를 취하여 다시 100 mL 메스플라스크로 옮기고, 1 N HCl을 사용해 100 mL로 하여 시험용액으로 사용하였다. 이 때, 사용될 1 N HCl에는 Sr으로서 5,000 mg/L가 되도록 SrCl₂를 첨가하여 사용하였다.

ICP 분석을 위한 시료 전처리

ICP에 의한 칼슘 분석은 AOAC Method(8)의 시험방법을 기준으로 수행하였다. 시료 약 1.25 g을 1 mg까지 정밀히 100 mL 킬달플라스크에 취한후 HNO₃·HClO₄(2+1, v/v) 60 mL를 가하고 비등석을 3-4개 넣어서 12시간동안 방치하였다. 킬달플라스크를 분해장치에 놓고 서서히 가열하고 시료와 HClO₄의 비등반응이 끝나면 실온에서 냉각시킨 후 100 mL 메스플라스크로 옮겨서, 증류수를 사용하여 100 mL로 하여 시험용액으로 사용하였다.

표준용액의 조제

AAS 분석법의 표준용액은 Sr으로서 5,000 mg/L가 되도록 SrCl₂를 첨가하여 만든 1 N HCl을 사용하여 100 mL 중 칼슘이 0.125, 0.250, 0.500 mg 함유되도록 제조하였다. ICP 분석법의 표준용액은 100 mL 중 칼슘이 2.5, 5.0, 10.0 mg 함유되도록 제조하였다. 표준용액의 제조에는 18.0 MΩ 수준으로 정제된 증류수를 사용하였다.

첨가회수 실험

표준용액(High Purity, Charleston, USA)을 희석하여 400 mg/L 농도로 조제한 후, 시료에 표준용액 1 mL를 첨가하여 첨가하지 않은 시료와 동일하게 처리한 후 정량하였다.

기기분석

기기분석에 사용된 AAS(Atomic Absorption Spectrometry) 및 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)의 기기분석조건은 Table 1 및 Table 2와 같다. AAS(AAS-3300, Perkin Elmer, USA)는 30 mA의 교체용 hollow

Table 3. Uncertainty components associated with the analysis of calcium by AAS and ICP

AAS			ICP		
Parameter	Description	Source	Parameter	Description	Source
W_{sA}	Weight of sample	W_c	Weight of sample	W_{sl}	Weight of sample
		W_{Rp}		W_{Rp}	
		W_{Rs}		W_{Rs}	
P_{Ca}	Purity of Calcium	Purity	P_{Ca}	Purity of Calcium	Purity
F_{Ca}	Formula weight of Calcium	Molecular weight	F_{Ca}	Formula weight of Calcium	Molecular weight
C_{Ca}	Concentration of Calcium	Concentration	C_{Ca}	Concentration of Calcium	Concentration
C_{eA}	Dilution of Calcium Standard	$STD_{1.25}$	Dilution of Calcium Standard	STD_{25}	Dilution of Calcium Standard
		$STD_{2.5}$		STD_{50}	
		STD_5		STD_{100}	
		STD_{100}			
L_{CA}	Linearity of Calibration Curve	Calibration	L_{CI}	Linearity of Calibration Curve	Calibration
I_A	Estimation by instrument	I_{AR}	Estimation by instrument	I_{IR}	Estimation by instrument
		I_{AS}		I_{IS}	
		I_{AP}		I_{IP}	
R_{MA}	Recovery of matrix	R_{AP}	Recovery of matrix	R_{IP}	Recovery of matrix
		R_{AR}		R_{IR}	
V_f	Final volumn of sample	Calibration Repeatability Temperature	V_f	Final volumn of sample	Calibration Repeatability Temperature
D_s	Volume of pipet Volume of diluted sample	D_{sp}	Volume of pipet Volume of diluted sample	D_{sv}	
		D_{sv}			

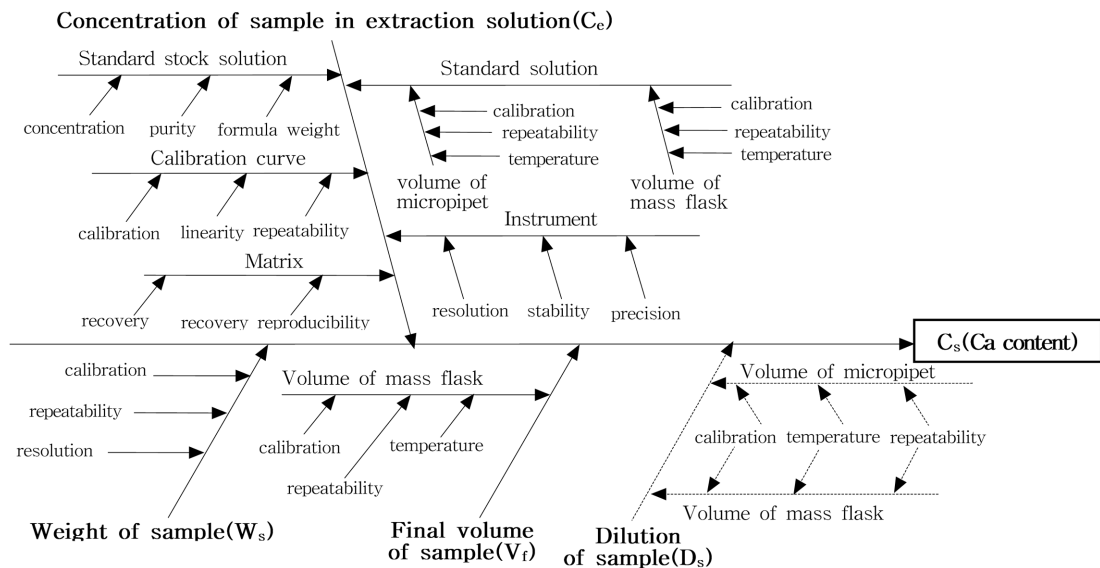


Fig. 1. Fish bone diagram of uncertainty sources in calcium analysis.
 (→: Only applied to the calcium analysis by AAS)

cathode lamp를 사용하였다. ICP(JY ULTIMA, JOBIN YVON, France)는 grating 2,400 grooves/mm double order(focal length 1 m)의 내장용 monochromator를 사용하였다.

모델 관계식 설정

시료중의 칼슘 함량을 구하기 위한 식은 식 (1)과 같이 설정 하였으며, 측정값의 불확도를 구하기 위하여 식 W_s , C_e , D_s 와

관계될 수 있는 모든 불확도 요인을 포함하는 식(2), (3), (4)를 설정하였다. 요인들에 대한 세부내용과 약어는 Table 3에 나타내었으며, Fig. 1에 도식화 하였다.

$$C_s = C_c \times \frac{V_f}{W_s} \times D_s \times \frac{100}{1000} \quad (1)$$

$$W_s = W_c \cdot W_{Rp} \cdot W_{Rs} \quad (2)$$

$$C_c = P_{Ca} \cdot F_{Ca} \cdot C_{Ca} \cdot STD \cdot L_C \cdot (I_R \cdot I_S \cdot I_P) \cdot R_M \quad (3)$$

$$D_s = D_{sp} \cdot D_{sv} \quad (4)$$

C_s : Concentration of sample (mg/100 g)

C_c : Concentration of sample in extraction solution (mg/L)

V_f : Final volume of sample (mL)

W_{Rs} : Resolution of weight of sample

W_s : Weight of sample (g)

W_{Rp} : Repeatability of sample weight

W_c : Calibration of sample weight

D_s : Dilution of sample

(Only applied to the calcium analysis by AAS)

D_{sp} : Volume of pipet

D_{sv} : Volume of diluted sample

P_{Ca} : Purity of calcium

F_{Ca} : Formula weight of calcium

C_{Ca} : Concentration of calcium

STD: Standard solution

L_C : Linearity of calibration curve

I_R : Resolution of instrument

I_S : Stability of instrument

I_P : Precision of instrument

R_M : Recovery of matrix

불확도 요인 및 산출방법

본 실험에서는 반복 측정의 평균값을 측정값으로 사용할 경우, 표준불확도를 식(5)을 적용하여 A type으로 구하였다. 무게 측정시 저울의 안정성, 기기측정시 기기의 안정성 등과 같은 불확도는 공통(pooled) 실험표준편차 방법에 따라 식(6)과 (7)을 적용하여 A type 불확도를 구하였다. 교정성적상의 표시된 불확도를 사용하는 경우나 반복 측정을 실시하지 않고 불확도를 산출하는 경우에는 표준불확도를 B type으로 구하였다. 자유도는 KOLAS(Korea Laboratory Accreditation Scheme, 한국교정시험기관 인정기구)에서 발간한 측정결과의 불확도 산정 및 표현을 위한 지침(14)에 따라 구하였다. 반복측정실험의 경우 불확도의 제한조건식은 $(\sum (x_i - \bar{x}) = 0)$ 이므로 임의로 결정될 수 있는 $(x_i - \bar{x})$ 는 $n-1$ 개 이므로 자유도를 $n-1$ 로 계산하였고, 최소제곱방법에 의해 직선의 절편과 기울기를 결정하기 위하여 n 개의 독립적인 관측값이 사용된 경우에는 절편 또는 기울기에 대한 표준불확도의 자유도를 $n-2$ 로 계산하였으며, 공통실험표준편차 산출에 따른 불확도 계산시에는 n 개의 관측값에 대한 m 개의 파라미터가 존재할 경우의 자유도를 $n-m$ 으로 계산하였다.

최종결과의 합성표준불확도는 ISO guide(9,10)에 따라 측정된 각각의 표준불확도를 합성하여 식(8)을 이용해 구하였으며, 확장불확도는 포함인자 k 와 계산된 합성표준불확도를 곱하여 식(9)를 이용하여 구하였다. 이 때, 포함인자 k 의 값은 식(10)와 식(11)을 이용하여 감응계수와 유효자유도를 구한 후 신뢰수준을

고려하여 t 분포도에서 그 값을 찾을 수도 있으나, 본 논문에서는 보다 신속하고 간단한 불확도 산정을 위해 상기 측정결과의 불확도 산정 및 표현을 위한 지침(14) 및 EURACHEM/CITAC Guide(12)의 방법에 따라 95% 신뢰수준에서 포함인자 k 값을 2로 기준하여 확장불확도를 계산하였다. 즉, 확장불확도를 계산하는 경우 측정의 유효자유도가 10이상 충분히 크도록 측정 계획을 수립하여 k 의 값 2를 채택하여 사용하며, 다른 k 값은 요구조건이 이미 설정되어 있거나 문서화되어 있는 경우에 한정하여 사용한다는 명시를 기준으로 본 실험에서도 95% 신뢰수준에서 포함인자 k 값 2를 기준으로 확장불확도를 계산하였다.

$$u(x_i) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

$$u(x_i) = \frac{s_p}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

$$s_p = \frac{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^M v_i s_i^2 \right)}}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^M v_i \right)}} \quad (7)$$

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (8)$$

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

$$C_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i} \approx \frac{(\Delta y)_i}{\Delta x_i} \quad (10)$$

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} \quad (11)$$

n : Number of measurements

s_p : Pooled standard deviation

U : Expanded uncertainty

k : Coverage factor

v_{eff} : Effective degree of freedom

v_i : Degree of freedom

C_i : Sensitive coefficient

결과 및 고찰

시료무게측정시 불확도

AAS법에 의한 실험은 시료의 무게 2.5 g을 1 mg까지 정밀히 측정하였다. Table 4에 나타난 바와 같이 시료의 무게 측정시 불확도는 저울에 대한 교정성적서 상의 불확도, 저울 안정성 그리고 저울의 분해능 등이 불확도 요인으로 고려되었다. 즉, 표준품의 무게 측정시 저울에 대한 교정 성적서상의 불확도는 95% 신뢰수준에서 0.00033 g의 불확도를 가지고 있으므로 표준불확도($u(W_c)$)는 0.000165(0.00033/2)가 된다. 저울 안정성은 분동을 이용하여 3반복으로 5일에 걸쳐 측정된 값들을 공통(pooled) 실험표준편차 방법에 따라 식(6)과 (7)을 적용하여 A

Table 4. Uncertainty budget for the determination of W_{sA} and W_{sI}

Parameter	Value	Degree of freedom	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty	Type of uncertainty
(x_i)	x_i	ν	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$	A or B
W_c	-	-	0.00017	-	B
W_{Rp}	5.0000	10	0.00200	-	A
W_{Rs}	-	-	0.00003	-	B
W_{sA}	2.5000	10	0.00201	0.00080	-
W_{sI}	1.2500	10	0.00201	0.00161	-

type 표준불확도($u(W_{Rp})$) 0.00200을 구하였으며, 이 때의 자유도는 반복측정 횟수 15회에서 5를 뺀 10이 된다. 또한 저울의 분해능은 0.0001 g이며 분해능에 대한 표준불확도($u(W_{Rs})$)는 0.00003 g이다. 저울의 합성표준불확도($u(W_{sA})$)는 각 표준불확도에 대한 제곱합의 제곱근으로 0.00201이며, 상대표준불확도($u(W_{sA})/W_{sA}$)는 0.00080(0.00201/2.5)이다.

ICP법에 의한 실험은 시료의 무게를 1.250 g 측정하였으며, 시료의 무게 측정시 불확도 및 자유도의 산출은 AAS법의 경우와 동일하게 실시하였다. 이 때의 자유도는 10이며, 저울의 교정성적서 상의 불확도, 저울 안정성 그리고 저울의 분해능 등의 불확도 요인을 합성한 시료 무게 측정시 표준불확도는 0.00201, 상대표준불확도는 0.00161(0.00201/1.25)이다.

표준용액 불확도

Table 5 및 6에 나타낸 것과 같이 제조사로부터 공급되는 표

준액의 불확도($u(STD_s)$)는 표준액의 순도, 분자량 그리고 농도에 의한 불확도를 합성하여 계산하였다. 우선, 표준액 순도의 불확도는 제조사로부터 공급되는 칼슘 표준시약의 신뢰구간이 정해져 있지 않으므로, 인용된 불확도를 직사각형 분포로 가정하여 계산하였다. 시약의 순도가 99.997%로 표시되어 있으므로 0.99997 ± 0.00003 으로 가정하고, B형 직사각형 분포이므로 표준편차를 $\sqrt{3}$ 으로 나누어주면 순도에 대한 표준불확도($u(P_{Ca})$)는 0.000017이고, 상대표준불확도($u(P_{Ca})/P_{Ca}$)는 0.000017 (0.000017/0.99997)이다. 표준액의 분자량에 의한 불확도를 구하면, 칼슘의 분자량은 40.078이고, IUPAC에서 발표된 Ca 원자 1개의 불확도는 0.004이다(16). 따라서, B형 직사각형 분포를 가정하여 $\sqrt{3}$ 으로 나누면 표준불확도는($u(F_{Ca})$) 0.0023(0.004/ $\sqrt{3}$)이며, 분자량에 대한 상대표준불확도($u(F_{Ca})/F_{Ca}$)는 0.000058 (0.0023/40.078)이 된다. 칼슘 표준액의 농도는 시약 제조사 규격에 10.00 \pm 0.03 mg/mL로 되어있고, 95% 신뢰수준에서 0.03의 불확도를

Table 5. Uncertainty budget for the determination of C_{eA} ¹⁾

Parameter	Value	Degree of freedom	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty	Combined relative standard uncertainty	Type of uncertainty	
(x_i)	x_i	ν	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$	$\sqrt{\left(\sum \{u(x_i)/x_i\}^2\right)}$	A or B	
STD _s ²⁾	P_{Ca}	0.99997	-	0.0002	0.00017	B	
	F_{Ca}	40.078	-	0.0023	0.00006	B	
	C_{Ca}	10	-	0.0150	0.00150	B	
STD _{1.25}	STD _{1.25v}	100	9	0.0381	0.00038	A	
	STD _{1.25p}	50	-	0.0142	0.00028	B	
STD _{2.5}	STD _{2.5v}	100	9	0.0381	0.00038	A	
	STD _{2.5p}	50	-	0.0142	0.00028	B	
STD ₅	STD _{5v}	100	9	0.0381	0.00038	A	
	STD _{5p}	5	-	0.0045	0.00090	B	
STD ₁₀₀	STD _{100v}	100	9	0.0381	0.00038	A	
	STD _{100p}	1	-	0.0025	0.00250	B	
L_{CA}	2.515	7	0.0046	0.00181	0.00181	A	
R_{MA}	R_{AP}	0.9744	9	0.0039	0.00407	A	
	R_{AR}	389.74	-	5.9214	0.01519	0.01573	B
I_A	I_{AR}	2.5	14	0.0017	0.00069	A	
	I_{AS}	2.24	20	0.0064	0.00284	0.00334	A
	I_{AP}	2.5	99	0.0040	0.00162	A	
C_{eA}	2.247	-	-	-	0.01649	-	

¹⁾The concentration of sample in extraction solution in AAS.

²⁾Calcium standard stock solution.

Table 6. Uncertainty budget for the determination of $CeI^{1)}$

Parameter		Value	Degree of freedom	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty	Combined relative standard uncertainty	Type of uncertainty
	(x_i)	x_i	ν	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$	$\sqrt{\left(\sum \{u(x_i)/x_i\}^2\right)}$	A or B
STD _s ²⁾	P _{Ca}	0.99997	-	0.0002	0.00017	0.00150	B
	F _{Ca}	40.078	-	0.0023	0.00006		B
	C _{Ca}	10	-	0.0150	0.00150		B
STD ₂₅	STD _{25v}	100	9	0.0481	0.00048	0.00102	A
	STD _{25p}	2.5	-	0.0045	0.00090		B
STD ₅₀	STD _{50v}	100	9	0.0481	0.00048	0.00102	A
	STD _{50p}	5	-	0.0045	0.00090		B
STD ₁₀₀	STD _{100v}	100	9	0.0481	0.00048	0.00255	A
	STD _{100p}	1	-	0.0025	0.00250		B
L _{Cl}		51.57	7	0.0616	0.00119	0.00119	A
R _{MI}	R _{IP}	0.9635	9	0.0041	0.00422	0.02226	A
	R _{IR}	385.41	-	8.4216	0.02185		B
I _I	I _{IR}	50	14	0.0058	0.00012	0.00325	A
	I _{IS}	44.31	20	0.1203	0.00272		A
	I _{IP}	50	49	0.0889	0.00178		A
C _{el}		44.343	-	-	-	0.02272	-

¹⁾The concentration of sample in extraction solution in AAS.

²⁾Calcium standard stock solution.

가지고 있으므로, 칼슘 표준액 농도의 표준불확도($u(C_{Ca})$)는 0.015(0.03/2)이며, 상대표준불확도($u(C_{Ca})/C_{Ca}$)는 0.0015 (0.015/10)이다. 따라서, 표준액의 순도, 분자량 그리고 농도에 의한 상대불확도를 합성하여 계산한, 제조사에서 제공한 표준액의 상대표준불확도($u(STD_s)/STD_s$)는 0.00150이다.

AAS법에 의한 칼슘 분석시 모표준용액은 표준액 1 mL 피펫으로 정확히 분취하여 100 mL 메스플라스크에 희석하여 조제하였으므로, 모표준용액 조제시 불확도는 1 mL 피펫에 의한 표준액 분취시 불확도와 100 mL 메스플라스크 부피 측정에 대한 불확도를 고려해야 한다. Table 4에 나타냈듯이 1 mL 피펫의 교정성적서 상의 불확도는 95% 신뢰수준에서 0.005의 불확도를 가지며, 포함인자 k의 값이 2이므로 표준불확도($u(STD_{100p})$)는 0.0025(0.005/2)이며, 상대불확도($u(STD_{100p})/STD_{100p}$)는 0.0025 (0.0025/1)이다. 100 mL 메스플라스크 부피 측정에 대한 불확도는 눈금읽기에 대한 시험원의 측정반복성에 의한 불확도, 100 mL 메스플라스크의 내부교정 불확도를 불확도 요인으로 고려하였다. 100 mL 메스플라스크의 표선 맞추기에 따른 시험원의 불확도는 10회 반복하여 플라스크의 표선까지 물을 가득채우고 질량을 측정하였다. 이에 대한 표준편차가 0.00387이므로, 따라서 A type 불확도로 계산하면 표준불확도는 0.00123 (0.00387/ $\sqrt{10}$)이며, 자유도는 측정횟수가 10회이므로 9이다. 또한 플라스크 10회 반복 무게 측정시 저울의 불확도는 0.00017이므로 눈금읽기에 대한 합성표준불확도는 0.00124이다. 100 mL 메스플라스크의 내부 교정 불확도는 부피계의 표준교정 절차를 기준으로 하여 100 mL 메스플라스크 표준기, 측정용기, 부피팽창계수에 따른 불확도 그리고 저울에 의한 무게측정시 불확도 등을 고려하여 계산하였으며, 각각의 표준불확도가 0.03, 0.02309, 0.00395 그리고 0.00017이므로, 100 mL 메스플라스크의 내부교정 불확도는 0.03807이다. 따라서, 100 mL 메스플라

스크 부피측정에 대한 표준불확도($u(STD_{100v})$)는 0.03809 ($\sqrt{(0.03807^2 + 0.00124^2)}$)이며, 상대표준불확도($u(STD_{100v})/STD_{100v}$)는 0.00038(0.03809/100)이다. 1 mL 피펫에 의한 표준액 분취시 불확도와 100 mL 메스플라스크 부피 측정에 대한 불확도를 합성하면, 모표준용액 조제시 상대표준불확도($u(STD_{100})/STD_{100}$)는 0.00253이 된다.

모표준용액으로부터 5 mL 마이크로피펫을 이용하여 100 mL 메스플라스크에 희석하여 STD₅(5 mg/L), STD_{2.5}(2.5 mg/L), STD_{1.25}(1.25 mg/L)의 표준용액을 제조한다. 이 때, 표준용액 피펫 분취시 불확도 그리고 표준용액 희석에서 오는 불확도를 고려해야 하며, 5 mL 마이크로피펫을 이용한 표준용액 분취시 불확도는 교정성적서 상의 불확도가 95% 신뢰수준에서 0.009이므로, 표준불확도는 0.0045(0.009/2)이며, 상대표준불확도는 0.0009 (0.0045/5)이다. 부피측정의 대한 불확도는 모표준용액 조제시와 동일한 방법으로 구하면, 표준불확도는 0.03809, 상대불확도는 0.00038이며, 자유도는 9이다. 따라서 표준용액 피펫 분취시 불확도 그리고 표준용액 희석에서 오는 불확도를 합성한 표준액 희석시 STD₅(5 mg/L), STD_{2.5}(2.5 mg/L), STD_{1.25}(1.25 mg/L) 각각의 상대불확도($u(STD_s)/STD_s$, $u(STD_{2.5})/STD_{2.5}$, $u(STD_{1.25})/STD_{1.25}$)는 0.00098, 0.00048, 0.00048이다.

ICP법에 의한 칼슘 분석시 표준용액 STD₂₅(25 mg/L), STD₅₀(50 mg/L), STD₁₀₀(100 mg/L)의 표준불확도를 AAS 모표준용액 조제시의 불확도 계산과 동일한 방법으로 계산하면, STD₁₀₀(100 mg/L)의 불확도는 모표준용액 조제시 불확도와 동일하며, 표준용액 STD₂₅(25 mg/L), STD₅₀(50 mg/L) 조제시 불확도는 5 mL 마이크로피펫에 의한 표준불확도와 100 mL 메스플라스크 부피 측정에 대한 표준불확도를 합성하여 구할 수 있다. 즉, STD₂₅(25 mg/L), STD₅₀(50 mg/L) 조제시 5 mL 마이크로피펫에 의한 표준 불확도 0.01423이며, 상대불확도는 0.00028(0.01423/50)이다. 100

Table 7. Values and uncertainties for calcium analysis by AAS

Parameter	Value	Degree of freedom	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty
(x_i)	x_i	v	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$
W_{sA}	2.5000	10	0.0020	0.00080
V_f	100	9	0.0381	0.00038
D_s	100	9	0.0381	0.00038
C_{eA}	2.247	-	0.0371	0.01649
C_{sA}	359.52	-	11.8053	0.03284

Table 8. Values and uncertainties for Ca analysis by ICP

Parameter	Value	Degree of freedom	Combined standard uncertainty	Relative standard uncertainty
(X_i)	x_i	v	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$
W_{sl}	1.2500	10	0.0020	0.00161
V_f	100	9	0.0381	0.00038
C_{el}	44.343	-	1.0076	0.02272
C_{sl}	354.75	-	8.0824	0.02278

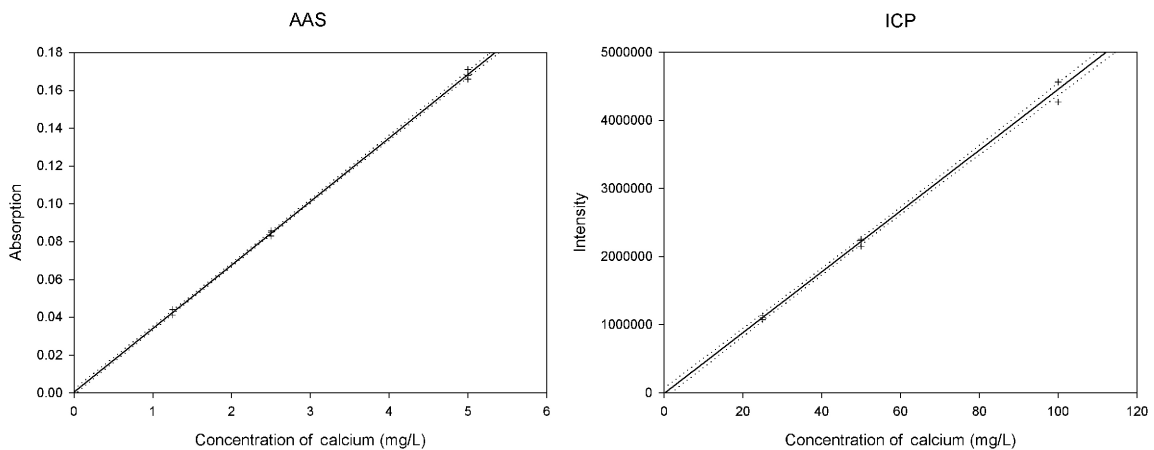


Fig. 2. Linear least square fit and uncertainty interval for duplicate estimations by AAS and ICP.

mL 메스플라스크 부피 측정에 대한 표준불확도는 모표준용액 조제시와 동일하며, 표준불확도는 0.03809, 상대불확도는 0.00038(0.03902/100)이다. 따라서, 표준용액 STD₂₅(25 mg/L), STD₅₀(50 mg/L), STD₁₀₀(100 mg/L) 각각의 상대표준불확도 ($u(STD_{25})/STD_{25}$, $u(STD_{50})/STD_{50}$, $u(STD_{100})/STD_{100}$)는 0.00048, 0.00048, 0.00253이며, 측정횟수가 10회이므로 자유도는 9이다.

상기의 AAS법에 의한 표준액 불확도의 추정 결과 및 ICP법에 의한 표준액 불확도 추정 결과는 각각 Table 5 및 6에 나타내었다.

최종시험용액 부피 100 mL 불확도

최종 시험용액 부피를 100 mL로 할 때의 표준불확도는 AAS 법과 ICP법 모두 동일하며, 최종부피를 100 mL로 할 때 표준 불확도의 계산은 모표준용액 조제시 100 mL 메스플라스크 부피 측정에 대한 불확도와 동일한 방법으로 계산하였으며, 눈금 읽기에 대한 시험원의 측정반복성에 의한 불확도, 100 mL 메스플라스크의 내부교정 불확도가 불확도 요인으로 고려되었으며, 자유도는 측정횟수가 10회이므로 9로 계산하였다. 따라서 최종부피를 100 mL할 때의 표준불확도($u(V_f)$)는 0.03809이며,

상대표준불확도($u(V_f)/V_f$)는 0.0038(0.03809/100)이다.

시험용액 희석시 불확도

AAS법에 의한 실험시 시험용액 희석에 따른 불확도는 5 mL 피펫 사용시 불확도와 부피측정에 대한 불확도를 합성하여 구 하였으며, 계산방법은 모표준용액 조제시와 동일한 방법을 사용하였다. 따라서 5 mL 피펫 사용시 표준불확도($u(D_{sp})$)는 0.00450, 상대표준불확도($u(D_{sp})/D_{sp}$)는 0.00180(0.00450/2.5)이고, 최종부피의 표준불확도($u(D_{sv})$)는 0.03809, 상대표준불확도($u(D_{sv})/D_{sv}$)는 0.00038(0.03809/100)이다. 이 둘을 합성한 시험용액 희석시 상대불확도($u(D_s)/D_s$)는 0.00184이며, 자유도는 측정횟수가 10회이므로 9이다.

AAS법에 의한 칼슘 분석시 시료 무게 측정시, 시료를 최종 전량 100 mL할 때의 불확도 그리고 시험용액 희석 과정에서 오는 불확도의 산출결과는 Table 7에 나타내었고, ICP법에 의한 분석의 경우는 Table 8에 추정 결과를 표시하였다.

검정선 불확도

검정선은 AAS의 경우 희석된 3개의 표준용액 1.25 mg/L,

2.50 mg/L, 5.00 mg/L를, ICP의 경우는 표준용액 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L를 3회씩 반복 측정하여 작성하였으며, Fig. 2에 나타내었다.

$$A_j = B_1 \times C_i + B_0 \quad (12)$$

$$u(C_0) = \frac{s}{B_1} + \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad (13)$$

$$s = \frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \times C_j)]^2}{n-2} \quad (14)$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2 \quad (15)$$

p: Number of measurements to determine C_0

n: Number of measurements for the calibration

C_0 : Concentration of Ca in the extraction solution

\bar{C} : Mean value of the different calibration standards

i: Index for the number of calibration standard

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

검정선은 linear least square fitting에 의해 식(12)와 같이 나타낼 수 있으며, 식(13)-(15)를 이용하여 검정선 작성의 표준불확도를 계산하면 AAS의 표준불확도($u(L_{CA})$)는 0.0046, 상대표준불확도($u(L_{CA})/L_{CA}$)는 0.0018 (0.0046/2.515)이며, ICP의 표준불확도($u(L_{CI})$)는 0.0616, 상대표준불확도($u(L_{CI})/L_{CI}$)는 0.0012 (0.0616/51.570)이다. 검정선의 상관계수는 AAS가 0.9999, ICP가 0.9999로 나타났다.

매질(Matrix)에 의한 불확도

AAS에 의한 칼슘분석의 경우 매질(matrix)에 의한 불확도는 회수율 재현성 불확도와 회수율 불확도의 상대불확도를 합성하여 구하였다. Table 5에 나타낸 것과 같이 시료에 표준물을 400 mg 첨가하여 첨가한 양에 대한 회수율 실험을 10회 실시한 결과, 평균 389.74 mg으로서(R_{AR}) 97.44%의 회수율을 보였다. 이 때 표준편차가 1.25%였으며, 따라서 회수율 재현성의 표준불확도($u(RAP)$)는 표준편차를 $\sqrt{10}$ 으로 나누어준 값 0.00397 (0.0125/ $\sqrt{10}$)이며, 상대표준불확도($u(R_{AP})/R_{AP}$)는 0.00407 (0.00397/0.9744)이다. 회수율의 표준불확도($u(R_{AR})$)는 첨가한 표준용액(400 mg/L)에서 회수율 측정결과와 차이값인 10.2561을 3으로 나누어준 값 5.9214(10.2561/ $\sqrt{3}$)이며, 상대표준불확도($u(R_{AR})/R_{AR}$)는 0.01519(5.9214/389.74)이다. 따라서, AAS법의 매질(matrix)에 의한 합성표준불확도는 0.01576이다.

ICP에 의한 칼슘분석의 경우 시료에 표준물을 400 mg 첨가하여 첨가한 양에 대한 회수율 실험을 10회 실시한 결과 평균 385.41 mg으로서(R_{IR}) 96.35%의 회수율을 보였으며, 표준편차는 1.29%였다. AAS법에 의한 칼슘분석의 경우와 같은 방법으로 계산하면, 회수율 재현성의 표준불확도($u(R_p)$)는 0.00407(0.0129/ $\sqrt{10}$), 상대표준불확도($u(R_p)/R_p$)는 0.00422(0.00407/0.9635)이며, 회수율의 표준불확도($u(R_{IR})$)는 8.4216(14.5867/ $\sqrt{3}$), 상대표준불확도($u(R_{IR})/R_{IR}$)는 0.02185(8.4216/385.41)이다. 따라서, ICP법의 매질(matrix)에 의한 합성표준불확도는 0.02226이다.

기기측정시 불확도

기기 측정시 불확도는 기기의 분해능과 안정성 그리고 기기의 정밀도 등이 불확도 요인으로 고려되었다. Table 5 및 6에서 볼 수 있듯이 AAS의 분해능 불확도는 0.003이며, 표준불확도($u(I_{AR})$)는 0.00173(0.003/ $\sqrt{3}$), 상대표준불확도($u(I_{AR})/I_{AR}$)는 0.00069(0.00173/2.500)이다. AAS의 안정성 불확도는 1일 5회씩 5주에 걸쳐 시료를 측정하였으며, 공통(pooled) 실험표준편차 방법에 따라 식 (6)과 (7)을 적용하여 구한 A type 표준불확도($u(I_{AS})$)는 0.00637이고, 상대표준불확도($u(I_{AS})/I_{AS}$)는 0.00284 (0.00637/2.24)로 계산되었다. AAS의 정밀도는 측정된 불확도가 0.007이고, 표준불확도($u(I_{AP})$)는 0.00404(0.007/ $\sqrt{3}$), 상대표준불확도($u(I_{AP})/I_{AP}$)는 0.00162(0.00404/2.5000)이다. 따라서, AAS에 의한 시료 측정시, 기기의 분해능과 안정성 그리고 정확도를 합성한 기기측정시 합성표준불확도($u(I_A)/I_A$)는 0.00334이다.

ICP의 분해능 불확도는 0.01이며, 표준불확도($u(I_{IS})$)는 0.00577(0.01/ $\sqrt{3}$), 상대표준불확도($u(I_{IS})/I_{IS}$)는 0.00012(0.00577/50.00)이다. ICP의 안정성 불확도는 1일 5회씩 5주에 걸쳐 시료를 측정하였으며, 공통(pooled) 실험표준편차 방법에 따라 구한 A type 표준불확도($u(I_{IS})$)는 0.12033, 상대표준불확도($u(I_{IS})/I_{IS}$)는 0.00272(0.96265/44.31)로 계산되었다. ICP의 정밀도는 측정된 불확도가 0.1540이고, 표준불확도($u(I_{IP})$)는 0.08891(0.1540/ $\sqrt{3}$), 상대표준불확도($u(I_{IP})/I_{IP}$)는 0.00178(0.08891/50.00)이다. 따라서, ICP에 의한 시료 측정시, 기기의 분해능과 안정성 그리고 정확도를 합성한 기기측정시 상대표준불확도($u(I_I)/I_I$)는 0.00325이다.

합성표준불확도

위에서 구한 각 불확도인자의 상대표준불확도들을 합성하여 합성표준불확도($u(C_s)/C_s$)를 계산한 결과 Table 7 및 Table 8에 나타낸 것과 같이 AAS의 경우 0.03284($u(C_{SA})/C_{SA}$), ICP의 경우 0.02278($u(C_{SI})/C_{SI}$)이었다. 이 결과를 AAS 시험결과값 359.52 mg/100 g 및 ICP 시험결과값 354.75 mg/100 g에 각각 곱해 합성표준불확도($u(C_s)$)를 구한 결과 AAS법의 합성표준불확도($u(C_{SA})$)는 11.81 mg/100 g, ICP법의 합성표준불확도($u(C_{SI})$)는 8.08 mg/100 g으로 산정되었다.

확장불확도 및 최종결과 표현

위에서 계산된 불확도인자의 합성표준불확도에 포함인자 $k=2$ 값을 곱하여 확장불확도를 계산한 결과, AAS법의 확장불확도($U(C_{SA})$)는 23.61 mg/100 g, ICP의 확장불확도($U(C_{SI})$)는 16.16 mg/100 g으로 산정되어, 최종결과값은 각각 359.52±23.62 mg/100 g, 354.75±16.16 mg/100 g으로 표현되었다.

불확도인자의 상대기여도

측정불확도가 최종 시험결과값에 미치는 영향은 AAS법의 경우 6.57%(359.52±23.61 mg/100 g), ICP법의 경우 4.56%(354.75±16.16 mg/100 g)로 산정되었다. AAS법의 경우 식(1)의 모델관계식 중 불확도인자(uncertainty sources) 4가지가 측정불확도에 미치는 영향은 Fig. 3에 나타낸 것 같이 시료의 무게측정불확도(W_{SA}), 최종시험용액 부피(V_p), 희석배수(D_s)보다 시험용액중 칼슘 측정값(C_{SA})이 가장 큰 영향을 미쳤으며, 여기에 포함된 모든 불확도인자(uncertainty factors)의 상대불확도가 전체 불확도에 미치는 영향은 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 회수율(0.01519), 표준용액 조제(0.00447), 회수율 재현성(0.00407), 기기 안정성(0.00284), 검정선(0.00181), 기기 정밀도(0.00162), 표준액 농도

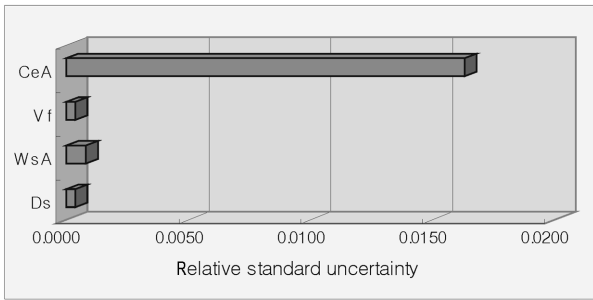


Fig. 3. Contributions of uncertainty sources by AAS.
 C_{eA} : concentration of sample in extraction solution, V_f : final volume of sample, W_{sA} : weight of sample, D_s : dilution of sample.

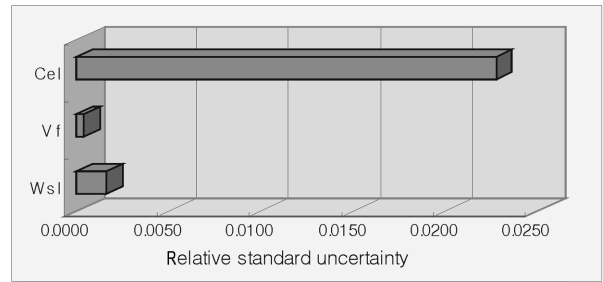


Fig. 5. Contributions of uncertainty sources by ICP.
 C_{el} : concentration of sample in extraction solution, V_f : final volume of sample, W_{sl} : weight of sample.

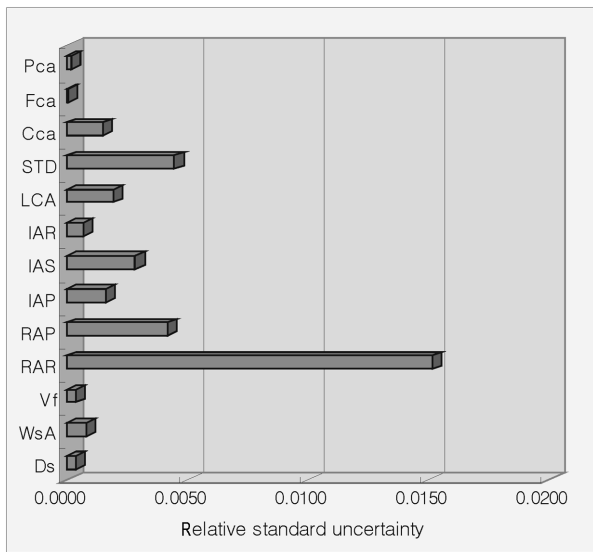


Fig. 4. Contributions of uncertainty factors by AAS.
 P_{Ca} : purity of calcium, F_{Ca} : formula weight of calcium, C_{Ca} : concentration of calcium, STD: standard solution, L_{Ca} : linearity of calibration curve, I_{AR} : resolution of instrument, I_{AS} : stability of instrument, I_{AP} : precision of instrument, R_{AP} : reproducibility of matrix, R_{AR} : recovery of matrix, V_f : final volume of sample, W_{sA} : weight of sample, D_s : dilution of sample.

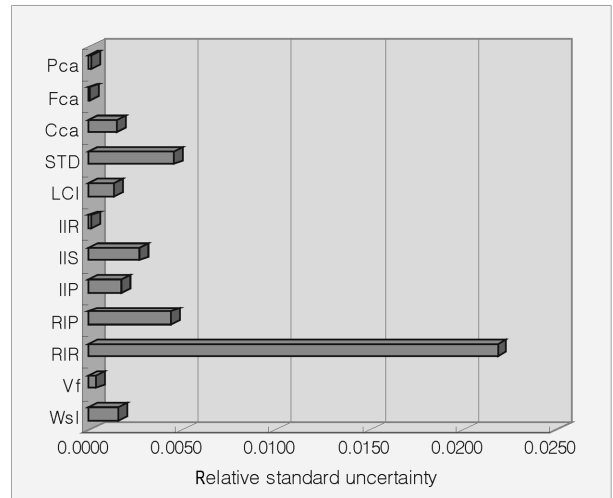


Fig. 6. Contributions of uncertainty factors by ICP.
 P_{Ca} : purity of calcium, F_{Ca} : formula weight of calcium, C_{Ca} : concentration of calcium, STD: standard solution, L_{Ca} : linearity of calibration curve, I_{IR} : resolution of instrument, I_{IS} : stability of instrument, I_{IP} : precision of instrument, R_{IP} : reproducibility of matrix, R_{IR} : recovery of matrix, V_f : final volume of sample, W_{sl} : weight of sample, D_s : dilution of sample.

(0.0015), 시료무게측정(0.0008), 기기 분해능(0.00069), 시료 회석(0.00038), 최종전량(0.00038) 순으로 크게 나타났다.

ICP법의 경우에도 시험용액중 칼슘 측정값(C_{el})이 가장 큰 영향을 미쳤으며(Fig. 5), 포함된 모든 불확도인자의 상대불확도가 최종 시험결과값에 미치는 영향은 Fig. 6에 나타난 것과 같이 회수율(0.02185), 표준용액 조제(0.00459), 회수율 재현성(0.00422), 기기 안정성(0.00272), 기기의 정밀도(0.00178), 시료 무게측정(0.00161), 표준액 농도(0.0015), 검정선(0.00119), 최종 전량(0.00038) 순으로 크게 나타났다.

요 약

건식분해에 의한 AAS법과 습식분해에 의한 ICP법을 이용하여 조제분유 중 칼슘 함량을 측정하는 과정중의 측정불확도를 비교산정하기 위하여 분석결과에 영향을 주는 불확도 인자를 파악하고 각각의 불확도를 계산하였다. 계산은 GUM(Guide to the expression of Uncertainty in Measurement)과 Draft EURACHEM

CITAC Guide에 근거한 수학적 계산 및 통계처리 방법에 의해 처리하였다. AAS에 의한 칼슘 측정시 uncertainty source로서 시료의 무게, 시료의 최종전량, 시료의 회석 그리고 기기에 의한 측정결과값 등이 작용하였다. Uncertainty source의 개별구성 요소인 uncertainty component는 저울의 안정성, 분해능, 재현성, 표준액의 순도, 분자량, 농도, 표준액 회석 및 시료의 회석, 검정선, 회수율 그리고 분석기기의 정밀성, 재현성 및 안정성 등이 작용하였으며 A type 또는 B type으로 불확도를 산정하였다. ICP에 의한 칼슘 측정시 uncertainty source와 component는 시료의 회석부분을 제외하고 AAS와 동일하게 작용하였다. 칼슘함량과 측정불확도가 보장된 인증표준물질인 Infant Formula SRM 1846을 사용하여 칼슘함량을 측정한 결과 AAS법에 의한 결과값과 ICP법에 의한 결과값은 각각 359.52 ± 23.61 mg/100 g, 354.75 ± 16.16 mg/100 g으로 측정되었다. 2가지 방법 모두 인증값인 칼슘함량 367 ± 20 mg/100 g의 범위내로 측정되었으며, CRM에서 보장된 균일성과 실험오차를 고려하면 유사한 결과가 산출되었음을 알 수 있다($p < 0.05$). 측정불확도를 시험담당자가 시험수행시마다 파악하고 계산하기란 시간적, 인력적 제약과 업무효율적 측면에서 현실적으로 어려운 점이 많다. 그러나, 본 연구에서와 같이 시험과정 중의 분석오차 발생인자를 파악하

고 최종 시험결과에 미치는 영향정도를 산출하여 그 인자들을 최소화하여야 할 것으로 사료된다. 즉, 측정불확도는 불확도인자 설정과 계산에 있어서 다양한 방법이 제시될 수 있으므로 수치화된 결과값 그 자체보다는 표준시약의 소급성 유지, 시험기구의 교정 관리, 시험실 환경 관리, 분석기기의 최적상태 유지 및 개인숙련도 향상 등과 같은 노력을 통해 시험결과의 품질을 최상으로 유지하는 척도로 활용되어야 할 것으로 사료된다.

문 헌

1. Korea Food and Drug Administration. Food Standards Codex. Korean Foods Industry Association, Seoul, Korea (2004)
2. Official CODEX Standards, CODEX Standard for Infant Formula, CODEX STAN 72, p. 1. CODEX Alimentarius Commission, FAO/WHO, Italy, Rome (1981).
3. Allen LH, Wood RJ. Modern Nutrition in Health and Disease, 8th ed. Lea & Febiger, Philadelphia, PA, USA (1994)
4. AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC Int. 17th ed. Method 944. 03. Association of Official Analytical Communities, Gaithersbrug, MD, USA (2000)
5. AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC Int. 17th ed. Method 962. 01. Association of Official Analytical Communities, Gaithersbrug, MD, USA (2000)
6. Korea Food and Drug Administration. Food Standards Codex. pp. 521-522, 810-812. Korean Foods Industry Association, Seoul, Korea (2004)
7. AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC Int. 17th ed. Ch 50, pp. 15-17. Association of Official Analytical Communities, Gaithersbrug, MD, USA (2000)
8. AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC Int. 17th ed. Ch 50, pp. 17-18. Association of Official Analytical Communities, Gaithersbrug, MD, USA (2000)
9. ISO. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements. International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland (1993)
10. NIST. Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. NIST Technical Note 1297, NIST, Gaithersburg, MD, USA (1993)
11. EURACHEM. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements 2nd ed. EURACHEM, London, UK (1999)
12. KRISS. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. KRISS, Daejeon, Korea (1998)
13. Korea Laboratory Accreditation Scheme. Guideline for Quantifying and Expressing the Uncertainty in Measurement Results. Korea Laboratory Accreditation Scheme, Daejeon, Korea (2000)
14. Kim BJ, Kim DH, Choi JO, So HY. Quantitative analysis of trace pp'-dde in corn oil by isotope dilution mass spectrometry: uncertainty evaluations. Bull. Korean Chem. Soc. 20: 910-916 (1999)
15. Kim YJ, Kim HW. Estimation of measurement uncertainty in vitamin C analysis from vegetable and fruit juice. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 1053-1059 (2003)
16. IUPAC. IUPAC commission on atomic weight and isotopic abundances. J. Pure Appl. Chem. 71: 1593-1607 (1999)

(2004년 6월 10일 접수; 2004년 9월 20일 채택)