

담배 연기 중 휘발성 유기물질 분석에 대한 측정 불확도 산출

가미현^{*} · 조성일 · 김미주 · 이철희 · 지상운 · 정종수 · 김용하 · 민영근
KT&G 중앙연구원
(2006년 11월 29일 접수)

Measurement Uncertainty for Analysis of Volatile Organic Compound in Cigarette Mainstream Smoke

Mi-Hyun Ka^{*}, Sung-Eel Cho, Mi-Ju Kim, Chul Hee Lee, Sang-Un Ji,
Jong Soo Jeong, Yong-Ha Kim, Young-Keun Min
KT&G Central Research Institute
(Received November 29, 2006)

ABSTRACT : A measurement uncertainty for analysis of volatile organic compound (benzene) in cigarette mainstream smoke was carried out. In this study one point re-calibration method was used to estimate uncertainty for benzene. The measurement uncertainty was calculated based on the uncertainty sources of each analysis step, quality appraisal sources, drift and repeatability. As a result, the concentration and expanded uncertainty of benzene in cigarette mainstream smoke were measured as $38.08 \pm 4.36 \mu\text{g/cig}$. Relative uncertainty of drift and repeatability obtained were 5% and 3%, respectively.

Key words : uncertainty, one-point re-calibration method, benzene, drift, repeatability

최근 화학분석 과정에서의 불확도 산출은 그 결과의 품질을 평가하는 가장 중요한 방법이 되었다. GUM(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)에서 정의한 불확도는 “측정결과에 관련하여, 측정량을 합리적으로 추정한 값들의 분산 특성을 나타내는 파라미터라고 정의하고 있다(ISO, 1993). 불확도를 사용해야 하는 이유(Woo, 2000)는 측정 결과의 품질 관리 및 보증, 국제기구에서 측정 결과의 상호 인정에 필수 요소, 측정 결과의 품질을 나타내는 가장 좋은 수단이기 때문이다. 그러나 화학 분석과정에 불확도 산출 방법을 적용하는 데는 통계적이고 공학적인 여러 기법(Trevor 등,

1997; Peter 등, 1992)과 전체 관계식의 설정, 불확도 요인의 적합한 선택 그리고 분석 과정의 유효화 인자들(Heo 등, 2004)의 검증 등 많은 어려움이 존재한다. 담배 연기 분석과정도 예외는 아니다. 담배의 제조과정에서 발생되는 오차와 담배의 연소과정, 이행성과 관련된 인자 그리고 연기 포집량의 차이 등은 불확도 인자로 고려하여 수치화된 계산 방식을 적용하기 어렵다. 그래서 현재까지 담배 연기 분석에 대한 불확도 산출과정은 앞에서 언급한 인자들을 제외한 담배 연기 포집 이후 분석과정에 대한 산출만이 수행되었다(Motohiko 등, 2001). 또한 1995년도에 IARC(International Agency for Research on

*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

Cancer)는 "Group I human carcinogens"로 44개 화학물질을 목록으로 작성하였다. IARC에서 "Group I carcinogens"로 분류된 44개 화학물질 중 9개 화학물질이 담배 주류연에서 발생된다고 알려져 있는데(IARC, 1995), 9개의 화학물질에는 휘발성 유기물질인 benzene이 포함되어 있으며, 주류연 중에 benzene의 양은 tar 수준과 담배의 각초 양과 관련이 있고(C. J. SMITH 등, 1997) 주로 기체상에서 존재하여(Brunnemann 등, 1989, 1990) 휘발성 유기물질을 대표할 수 있는 성분이다.

따라서 본 연구에서는 담배 연기 중 휘발성 유기물질인 benzene 분석과정에 대한 불확도 산출에 대해서, 간단한 한 점 교정법과 앞에서 언급한 인자들에서 발생되는 불확도를 최대한 반영하기 위해 추가적인 반복성 및 변동성 인자를 포함시켜 산출하였다.

측정 불확도 계산의 이론적 절차

불확도 계산 절차는 국제표준화기구(International Organization for Standardization, ISO)가 국제기구와 협동으로 측정불확도 표현 지침서(GUM)에 기술된 것과 같으며 다음 4단계로 나누어 계산할 수 있다.

1. 요인별 관계 모델식 설정

여러 요인별(n개) 입력량들인 X_1, X_2, \dots, X_n 에 대한 관계모델식을 설정한다.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

측정량과 입력량들의 기대값은 y, x_1, x_2, \dots, x_n 으로 표기한다.

2. 요인별 측정값과 표준불확도 (Standard uncertainty)의 계산

입력량의 표준불확도는 A형 또는 B형으로 평가할 수 있다. A형 불확도는 여러 번 측정하여 평균의 표준편차를 통해 표준불확도를 구하는 방법이며, B형 불확도는 선형적인 자료, 제작자의 규격, 교정보고서의 자료, handbook 등의 참고자료로부터 표준불확도를 간접적으로 추정하는 방법이다.

3. 측정량의 합성표준불확도 (Combined standard uncertainty)의 계산

합성 표준불확도는 함수 f 를 이용한 불확도 전파방법에 의하여 계산된다.

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

4. 확장불확도 (Expanded uncertainty) 계산

표현하고자하는 신뢰수준에 상당하는 포함인자(Coverage factor, k)를 곱하여 확장불확도를 구한다.

$$U = k \cdot u_c$$

자유도와 신뢰수준에 따른 t 값을 구하여 k 값으로 이용하며, 최종 결과의 자유도가 클 때, 95% 신뢰수준의 값으로서 $k=2$ 를 이용한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 실험에 사용된 표준담배는 Ky2R4F(Kentucky Tobacco Research & Development Center, Reference cigarette)로 항온항습($22 \pm 1^\circ\text{C}$, $60 \pm 2\%$) 상태에서 48 시간 이상 조화(CORESTA Recommended Method No 23, 1989)시켜 사용하였다.

휘발성 유기물질인 benzene 표준물질은 Accustandard, Inc(St. New Haven, USA)에서 3002 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도로 조제한 표준원액을 사용하였다. 추출용액인 methanol은 Merk사 제품을 사용하였으며, 직경이 44 mm인 Cambridge filter는 Whatman사 제품을 사용하였다.

기기

담배 연기 중 휘발성 유기물질인 benzene의 포집을 위하여 SM450 자동흡연장치(Cerulean, UK)를 이용하여 ISO 표준흡연조건(Puff volume, $35 \pm 0.2 \text{ mL}$; Interval, $60.0 \pm 0.5 \text{ seconds}$; Puff duration, $2.0 \pm 0.05 \text{ seconds}$)으로 담배를 연소시켰다.

가스 크로마토그래피 질량분석기(Gas Chromatography/Mass selective Detector; GC/MSD, Agilent)의 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Optimized GC/MSD Instrument operating conditions

Instrument	Agilent, 6890 GC-5973i MSD
Column	DB-5MS (60m × 0.25 mm i.d. × 1.0 μm)
Injector temperature	250 °C
Injection volume	1 μL
Split	5:1
Flow rate	1.2 mL/min
Oven temperature	35 °C(5 min) - 30 °C/min - 200 °C(0 min) - 15 °C/min-260 °C(8 min)
Ionization voltage	70 eV
Ion source temperature	250 °C

실험방법

본 연구에서 담배 연기 중 휘발성 유기물질인 benzene 분석을 위해 사용된 방법은 분석기관인 Arista사의 in-house 방법(UK Arista Recommend Method, 2003)을 사용하였으며, 실험 과정은 다

음과 같다. 담배 주류연 중 휘발성 유기물질은 44 mm Cambridge filter를 통해서 dry-ice/2-propanol bath에 20 mL methanol이 들어 있는 impinger에 포집된다. ISO 표준 흡연 조건으로 포집한 후에 filter를 impinger에 옮긴다. 내부표준물질(ISTD)을 첨가 한 impinger를 10초간 vortexing한 다음 syringe filter로 여과한 시료를 GC/MSD로 분석하였다. 시료 포집 및 절차의 흐름도는 Fig. 1에 나타내었다.

결과 및 고찰

불확도 인자 선택

화학 분석과정에서 고려해야 할 불확도 인자들은 반복성, 직선성, 소급성, 변동성, 매질효과, 안정성 및 균질성을 들 수 있다 (Kim 등, 2005). 본 연구에서는 다음과 같은 두 가지 인자들을 중심으로 검토하였다.

-변동성 : 휘발성 유기물질 분석 시 측정 장비의 시간적 차이에 의한 불확도 요소

-반복성 : 동일 시료 반복 측정에 따른 측정 변화에 대한 불확도 요소

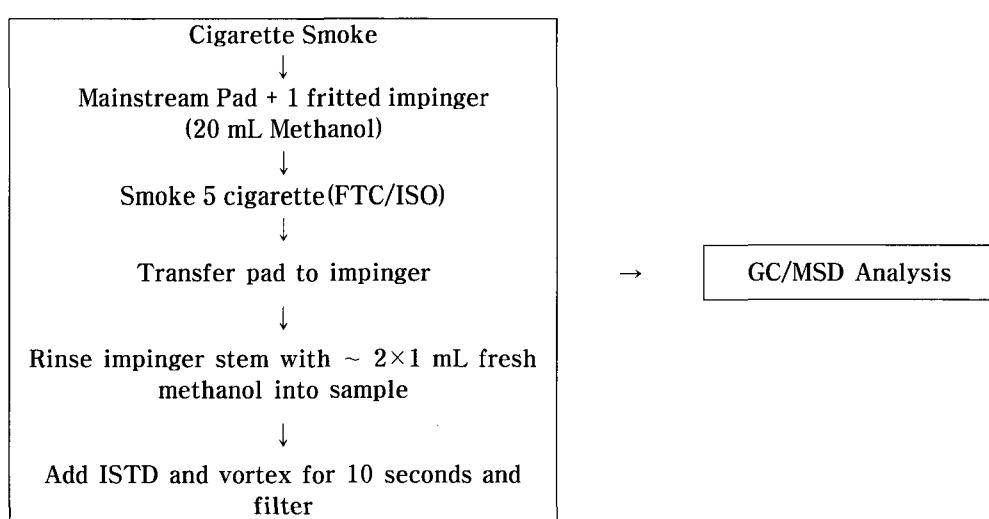


Fig. 1. Scheme of the analytical procedure for volatile organic compound in cigarette mainstream smoke.

담배 연기 중 휘발성 유기물질 분석에 대한 측정 불확도 산출

전체 관계식 설정

측정에 대한 전체 관계식은 한 개의 표준시료와 분석시료의 반응 값을 비교하여 농도를 구하는 방법인 한 점 교정 방법을 사용하였으며, 불확도 요소를 포함하여 나타내었다. 휘발성 유기물질인 benzene의 농도 관계식으로부터 Fig. 2는 불확도 전파과정을 나타낸 것이다.

$$C_{ben} = \frac{C_{cal} \times A_s \times V_a \times V_s}{A_1 \times V_1} \times f_r \times f_d / n \quad (\mu\text{g}/\text{cig})$$

n : 연포집기(포트) 1개당 흡연 시킨 컬럼의 개피수(5 cig)

C_{cal} : 검량선 표준원액의 benzene 농도($\mu\text{g}/\text{mL}$)

A_s : 시료용액의 benzene peak 면적비

V_a : 표준원액 첨가 부피(mL)

V_s : 추출용매의 부피(20 mL)

A_1 : 검량선 표준용액의 benzene의 peak 면적비

V_1 : 표준용액의 부피(100 mL)

f_r : 시료의 반복성

f_d : 측정 장비의 변동성

측정 불확도 계산

3-1. 추출단계에 대한 불확도

3-1-1. 추출용매에 대한 불확도(V_s)

이 과정은 디스펜서(dispenser)를 이용하여 impinger에 증류수 20 mL를 넣고 무게를 10회

측정하여 추출용매를 담는 과정에서의 불확도를 산출하였다. 디스펜서를 이용한 추출용매의 부피측정에 대한 불확도 관계식은 다음과 같다.

$$V_s = \delta V_c + \delta V_r$$

δV_c 는 디스펜서를 이용하여 얻은 부피로 제작사 (Brand, Germany)의 규격(허용오차=± 0.02 mL)에 의한 B형 불확도(허용오차/ $\sqrt{3}$)인 $0.02 \text{ mL}/\sqrt{3} = 0.011 547 \text{ mL}$ 이다. δV_r 는 기구의 사용자가 10회 반복 작업을 수행하였을 때 나타나는 불확도 요인으로 10회 반복 작업 수행에서 얻은 표준편차인 0.037 861을 이용하여 A형 불확도(SD/\sqrt{n})를 산출한 값은 $0.037 861/\sqrt{10} = 0.011 973 \text{ mL}$ 이다. 따라서 추출용매를 가하는 과정에 대한 합성표준불확도는 다음과 같다.

$$u_c(V_s) = \sqrt{u_c^2(\delta V_c)^2 + u_c^2(\delta V_r)^2} = \sqrt{(0.011 547)^2 + (0.011 973)^2} = 0.016 634 \text{ mL}$$

3-2. GC/MSD에 대한 불확도

3-2-1. 검량선 표준원액 농도에 대한 불확도(C_{cal})

이 과정은 표준원액의 농도에 대한 불확도로서 조제된 표준물질의 순도와 보증된 정확도로 불확도를 산출하였다. 표준용액의 농도에 대한 불확도 관계식은 다음과 같다.

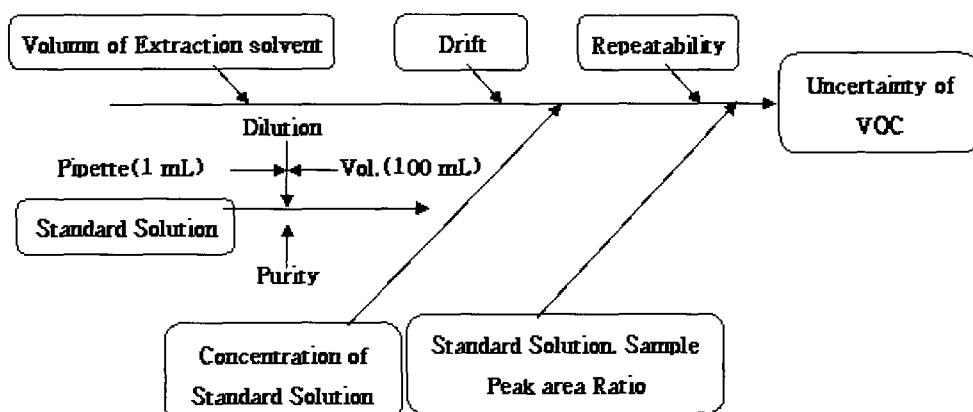


Fig. 2. Uncertainty diagram for the determination of benzene in cigarette mainstream smoke.

$$C_{cal} = \delta C_p + \delta C_{s,a}$$

δC_p 는 benzene 표준물질의 순도로 이 식에서 δC_p 는 순도 100 % 표준물질을 사용하였으므로 없는 것으로 처리한다. $\delta C_{s,a}$ 는 표준물질 제작사에서 제공된 정확도(허용오차=± 0.005)에 의한 B형 불확도 $0.005/\sqrt{3}=0.002\ 887$ 이다.

3-2-2. 표준원액 첨가부피에 대한 불확도 (V_a)

이 과정은 자동피펫을 이용하여 증류수 1 mL를 넣고 무게를 10회 측정하여 표준용액 조제 과정에서의 불확도를 산출하였다. 자동피펫을 이용한 표준원액 첨가 부피에 대한 불확도 관계식은 다음과 같다.

$$V_a = \delta V_{a,c} + \delta V_{a,r}$$

$\delta V_{a,c}$ 는 자동피펫 제작사(Brand, Germany)의 규격(허용오차=± 0.002 mL)에 의한 B형 불확도 $0.002\ mL/\sqrt{3}=0.001\ 155\ mL$ 이다. $\delta V_{a,r}$ 는 기구의 사용자가 10회 반복 작업을 수행하였을 때 나타나는 불확도로 10회 반복 작업 수행에서 얻은 표준편차인 0.001 684를 이용하여 A형 불확도를 산출한 값은 $0.001\ 684/\sqrt{10}=0.000\ 532\ mL$ 이다. 따라서 표준원액을 첨가 부피에 대한 합성표준불확도는 다음과 같다.

$$u_c(V_a) = \sqrt{u_c^2(\delta V_{a,c})^2 + u_c^2(\delta V_{a,r})^2} = \sqrt{(0.001\ 155)^2 + (0.000\ 532)^2} = 0.001\ 272\ mL$$

3-2-3. 표준용액 전체 부피에 대한 불확도 (V_I)

이 과정은 100 mL 부피 플라스크에 증류수를 채운 후 10회 측정하여 표준용액 조제 과정에서의 불확도를 산출하였다. 100 mL 부피 플라스크를 이용한 표준용액 전체 부피에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$V_I = \delta V_{I,c} + \delta V_{I,r}$$

$\delta V_{I,c}$ 는 100 mL 부피 플라스크 제작사(Schott Duran, Germany)의 규격(허용오차=± 0.1 mL)에 의한 B형 불확도 $0.1\ mL/\sqrt{3}=0.057\ 735\ mL$ 이다. $\delta V_{I,r}$ 는 기구의 사용자가 10회 반복작업을 수행하였을 때 나타나는 불확도 요인으로 10회 반

복 작업 수행에서 얻은 표준편차인 0.010 416을 이용하여 A형 불확도를 산출한 값은 $0.010\ 416/\sqrt{10}=0.003\ 294\ mL$ 이다. 따라서 표준용액 전체 부피에 대한 합성표준불확도는 다음과 같다.

$$u_c(V_I) = \sqrt{u_c^2(\delta V_{I,c})^2 + u_c^2(\delta V_{I,r})^2} = \sqrt{(0.057\ 735)^2 + (0.003\ 294)^2} = 0.057\ 829\ mL$$

3-2-4. 검량선 표준용액, 시료 피크 면적비에 대한 불확도(A_I , A_s)

이 과정은 표준용액과 시료를 GC/MSD로 분석한 peak 면적비의 불확도로 표준용액과 시료 분석 결과에 대한 불확도이다. A_I 는 A형 불확도로 30.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 조제한 검량선 표준용액 5개를 GC/MSD로 분석한 결과의 표준편차인 0.120 012를 이용하여 산출한 불확도 값은 $0.120\ 012/\sqrt{5}=0.053\ 671$ 이다. A_s 는 A형 불확도로 시료 5개를 GC/MSD로 분석한 결과의 표준편차인 0.465 747을 이용하여 산출한 불확도 값은 $0.465\ 747/\sqrt{5}=0.208\ 288$ 이다.

3-3. 추가적으로 고려되어야 할 불확도 인자

3-3-1. 측정 장비의 변동성에 대한 불확도 (f_d)

변동성은 측정 장비가 시간이 지나 감도 등이 변화함에 따라서 발생하며, 측정 결과의 차이가 나타난다. 이러한 요인의 존재여부를 확인하기 위하여 같은 농도의 표준용액을 2시간 간격으로 5회 분석하여 휘발성 유기물질 분석 시 측정 장비의 시간적 차이에 의한 불확도를 나타내었다. f_d 는 A형 불확도로 5회 분석을 통해 얻은 표준편차인 0.117 810을 이용하여 산출한 불확도 값은 $0.117\ 810/\sqrt{5}=0.052\ 686$ 이다.

3-3-2. 시료의 반복성에 대한 불확도 (f_r)

반복성은 동일 시료를 여러 번 측정하여 나타나는 측정결과의 차이이다. 이를 확인하기 위해 같은 시료를 30분 간격으로 5회 분석하여 휘발성 유기물질 분석 시 동일 시료의 반복 측정에 대한 불확도를 나타내었다. f_r 는 A형 불확도로 5회 분석을

담배 연기 중 휘발성 유기물질 분석에 대한 측정 불확도 산출

통해 얻은 표준편차인 0.074 577을 이용하여 산출 한 불확도 값은 $0.074\ 577/\sqrt{5} = 0.033\ 352$ 이다.

3-4. 합성불확도의 산출

관계식에서 얻은 표준불확도는 서로 상관성이 없으므로 Taylor의 급수전계에 의한 불확도의 전파법칙에 의해 다음과 같이 구한다. 식의 편미분항을 구하여 정리하면 Table 2와 같다. Table 2와 3으로부터 합성표준불확도를 계산하면 다음과 같다.

$$u(C_{ben}) = \left\{ \left[\frac{\partial C_{ben}}{\partial C_{cal}} \right]^2 u(C_{cal})^2 + \left[\frac{\partial C_{ben}}{\partial A_s} \right]^2 u(A_s)^2 + \left[\frac{\partial C_{ben}}{\partial V_a} \right]^2 u(V_a)^2 + \left[\frac{\partial C_{ben}}{\partial V_s} \right]^2 u(V_s)^2 + \left[\frac{\partial C_{ben}}{\partial A_1} \right]^2 u(A_1)^2 + \left[\frac{\partial C_{ben}}{\partial V_1} \right]^2 u(V_1)^2 + \left[\frac{\partial C_{ben}}{\partial f_r} \right]^2 u(f_r)^2 + \left[\frac{\partial C_{ben}}{\partial f_d} \right]^2 u(f_d)^2 \right\}^{1/2}$$

$$u(C_{ben}) = \{ (0.012\ 686)^2 \times (0.002\ 887)^2 + (4.071\ 009)^2 \times (0.208\ 288)^2 + (37.910\ 862)^2 \times (0.001\ 272)^2 + (1.842\ 612)^2 \times (0.016\ 634)^2 + (-1.245\ 344)$$

$$\begin{aligned} & \times (0.053\ 671)^2 + (-0.380\ 338)^2 \times (0.057\ 829)^2 \\ & + (38.084\ 042)^2 \times (0.033\ 352)^2 + (38.084\ 042)^2 \\ & \times (0.052\ 686)^2 \}^{1/2} \\ u(C_{voc}) &= 2.180\ 197\ \mu\text{g}/\text{cig} \end{aligned}$$

3-5. 확장불확도 산출

포함인자 k 를 구하기 위해서는 Welch-Satterthwite 공식을 적용하여 다음과 같이 추정한다.

$$\begin{aligned} V_{eff} &= \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \\ &= \frac{(2.180\ 197)^4}{(0.012\ 686 \times 0.002\ 887)^4} + \frac{(4.071\ 009 \times 0.208\ 288)^4}{4} \\ &\quad + \frac{(37.910\ 862 \times 0.001\ 272)^4}{293} \frac{(1.842\ 612 \times 0.016\ 634)^4}{34} \\ &\quad + \frac{(-1.245\ 344 \times 0.053\ 671)^4}{4} + \frac{(-0.380\ 338 \times 0.057\ 829)^4}{855005} \\ &\quad + \frac{(38.084\ 042 \times 0.033\ 352)^4}{4} + \frac{(38.084\ 042 \times 0.052\ 686)^4}{4} \end{aligned}$$

Table 2. Coefficients and calculated values of uncertainties of equation

Terms	Coefficients	Calculated results
$\frac{\partial C_{benzene}}{\partial C_{cal}}$	$\frac{A_s \times V_a \times V_s \times f_r \times f_d}{A_1 \times V_1 \times n}$	0.012 686
$\frac{\partial C_{benzene}}{\partial A_s}$	$\frac{C_{cal} \times V_a \times V_s \times f_r \times f_d}{A_1 \times V_1 \times n}$	4.071 009
$\frac{\partial C_{benzene}}{\partial V_a}$	$\frac{C_{cal} \times A_s \times V_s \times f_r \times f_d}{A_1 \times V_1 \times n}$	37.910 862
$\frac{\partial C_{benzene}}{\partial V_s}$	$\frac{C_{cal} \times A_s \times V_a \times f_r \times f_d}{A_1 \times V_1 \times n}$	1.842 612
$\frac{\partial C_{benzene}}{\partial A_1}$	$\frac{-(C_{cal} \times A_s \times V_a \times V_s \times f_r \times f_d)}{A_1^2 \times V_1 \times n}$	-1.245 344
$\frac{\partial C_{benzene}}{\partial V_1}$	$\frac{-(C_{cal} \times A_s \times V_a \times V_s \times f_r \times f_d)}{A_1 \times V_1^2 \times n}$	-0.380 338
$\frac{\partial C_{benzene}}{\partial f_r}$	$\frac{C_{cal} \times A_s \times V_a \times V_s \times f_d}{A_1 \times V_1 \times n}$	38.084 042
$\frac{\partial C_{benzene}}{\partial f_d}$	$\frac{C_{cal} \times A_s \times V_a \times V_s \times f_r}{A_1 \times V_1 \times n}$	38.084 042

유효 자유도 : 179 ≈ ∞

 V_{eff} 가 10보다 매우 클 경우 95% 신뢰수준에서 $k=2$ 이므로 확장불확도는 다음과 같다.

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 2.180 \cdot 197 \mu\text{g}/\text{cig} = 4.360 \mu\text{g}/\text{cig}$$

3-6. 측정 불확도 표현

담배 연기 중 휘발성 유기물질의 농도는 Table 3의 value값을 전체 관계식에 대입한 결과 38.08 $\mu\text{g}/\text{cig}$.이고 95% 신뢰수준의 확장불확도는 4.36 $\mu\text{g}/\text{cig}$.이므로 측정 불확도 표현은 38.08 ± 4.36

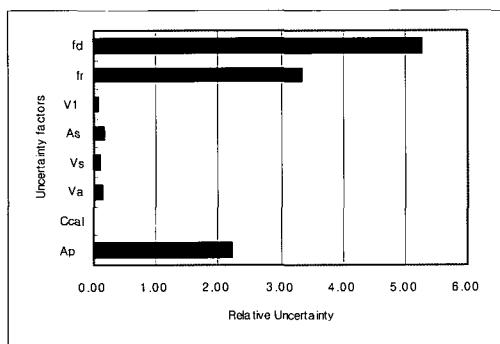


Fig. 3. Realative uncertainty for the determination of volatile organic compound (benzene) in cigarette mainstream smoke.

$\mu\text{g}/\text{cig}$.이다. 불확도 각 요인별 상대 불확도는 Fig. 3에서 나타내었고, 품질요소인 변동성, 반복 성의 상대 불확도(%)는 각각 5%, 3%로 나타났다.

결 론

이전에 보고된 논문에서, 담배 연기성분 분석에 대한 측정 불확도 산출은 연기 성분 포집 이후의 분석과정에 대한 인자만으로 불확도를 산출하였다. 그러나 본 연구에서는 분석 결과에 영향을 주는 인자들의 불확도를 포함시키기 위해 추가적으로 변동성, 반복성 인자를 고려하여 불확도를 산출하였다. 그 결과 담배 연기 중 휘발성 유기물질 분석에 대한 불확도 산출 결과는 각 요인 중 상대 불확도가 변동성(5%), 반복성(3%) 순으로 다른 요인들보다 큰 비중을 차지하였으며, 따라서 담배 연기 분석 과정에 대한 불확도 산출은 시료의 반복 측정에 의한 반복성 및 기기의 변동성을 불확도 산출에 반드시 포함시켜야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

Brunnemann K. D., Kagan M. R., Cox J. E. and Hoffman D. (1989) Determination of benzene, toluene and 1,3-butadiene in cigarette

Table 3. Calculation results of uncertainties in the equation of the model

Source	Value	Standard uncertainty	Uncertainty Type	Degrees of freedom	Relative uncertainty(%)
C_{cal}	30 002 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.002 887	B-Type	∞	0.000 096
A_s	9.354 939	0.208 288	A-Type	4	2.226 505
V_a	1.004 568 mL	0.001 272	A-Type+B-Type	293	0.126 578
V_s	20. 668 513 mL	0.016 634	A-Type+B-Type	34	0.080 478
A_l	30.581 145	0.053 671	A-Type	4	0.175 503
V_l	100.132 134	0.057 829	A-Type+B-Type	855005	0.057 753
f_r	1	0.033 352	A-Type	4	3.335 194
f_d	1	0.052 686	A-Type	4	5.268 608
Measurement Value					38.084 $\mu\text{g}/\text{cig}$
Combined uncertainty					2.180 $\mu\text{g}/\text{cig}$
Expanded uncertainty					4.360 $\mu\text{g}/\text{cig}$

- smoke by GC-MSD. *Experimental Pathology* 37: 108-113.
- Brunnemann K. D., Kagan M. R., Cox J. E. and Hoffman D. (1990) Analysis of 1,3-butadiene and other selected gas-phase components in cigarette mainstream and sidestream smoke by gas chromatography-mass selective detection. *Carcinogenesis* 11: 1863-1868.
- C. J. SMITH, S. D. LIVINGSTON and D. J. DOOLITTLE. (1997) An International Literature Survey of "IARC Group I Carcinogens" Reported in Mainstream Cigarette Smoke. *Food and Chemical Toxicology* 35: 1107-1130.
- CORESTA Recommended Method No 23. (1989) Determination of total and Nicotine-free Dry Particulate Matter using a routine Analytical cigarette smoking machine determination of total Particulate matter and preparation for water and Nicotine measurements.
- Heo S. C., Min J. S., Park J. S., Lim M. A. and Park S. W. (2004) Method Validation and Uncertainty Estimation for Toluene Measurement in Biological Fluid by HS-GC. *Anal. Sci. & Tech.* 17(6): 443-453.
- IARC (1995) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. vol. 1-60. Lyon, France.
- ISO (1993) BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, International Vocabulary of basic and general terms in Metrology.
- Kim Y. D., Woo J. C., Oh S. H., Kim B. M., Bae H. K. and Kim K. S. (2005) Measurement uncertainty for QC/QA applied to the chemical analysis. *Anal. Sci. & Tech.* 18(6): 475-482.
- Motohiko Muramatsu., Shozo Isono. and Tsuyoshi Sasa. (2001) Estimation of Uncertainties of Water and Nicotine Measurements in TPM with Gas Chromatography. Presented at the 9th ACS Meeting in Bali.
- Peter Gans., Hohn Wiley & Sons. (1992) Data fitting in the Chemical Sciences by the Method of Least Squares. Toronto.
- Trevor J. Farrant., LGC. and Teddition. (1997) Practical Statistics for analytical Scientist. UK.
- UK Arista Recommend Method. (2003) Determination of Volatile Organic Compounds Yields in Cigarette Smoke. Tobacco Manufactures Association.
- Woo J. C. (2000) Uncertainty in Measurements and Analysis(I). *Anal. Sci. & Tech.* 13(2): 19A-26A.