

3종의 인증 표준물질을 이용한 k_0 -중성자 방사화 분석법의 평가

Evaluation of k_0 -NAA using Three Certified Reference Materials

문종화, 김선하, 백성열, 정용삼, 김영진

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

최근에 중성자 방사화 분석법의 정량법으로 단일비교체법과 절대법의 단점을 보완시킨 k_0 -정량법이 세계적으로 보편화되고 있다. 이 방법은 비교법에 의한 정량에서 항상 사용되는 표준물질의 사용을 배제하여 편의성을 높이고, 분석 정확도를 비교법과 동일하게 유지할 수 있는 장점을 갖고 있는 것으로 평가되고 있다. 본 연구에서는 3종의 미국 표준기술연구원의 인증 표준물질의 분석에 EXCEL spread sheet와 k_0 방법을 적용하여 계산된 측정값에 대한 정확도와 정밀도 수준을 평가하였다.

Abstract

Recently, as a quantitative method of neutron activation analysis, k_0 -NAA which is made up for the defects of single comparator and absolute method has become general, world-widely. For the determination of elemental contents in sample by relative method, certified reference materials are required. But, k_0 -method doesn't so, therefore, it is convenient and has an advantage of high accuracy comparable to relative method. In this study, three kinds of certified reference materials produced by NIST were analyzed by k_0 -method using EXCEL spread sheet. The accuracy and the precision of the measured values were estimated.

1. 서 론

중성자 방사화 분석법에 의한 시료중의 소수의 성분원소의 정량은 주로 비교법에 의하여 손쉽게 이루어질 수 있다. 그러나 이 방법은 시료의 매질과 유사한 보증값이 있는 표준물질이 필수적으로 사용되어야 하는 단점 때문에 최근에는 k_0 정량법[1-5]이 전 세계적으로 널리 수용되고 있으며 확대, 보급되고 있다. k_0 -정량법은 원리적으로는 단일비교체법과 절대법의 중간적인 방법으로 볼 수 있으며, 비교법을 적용한 분석 시에 필수적으로 사용되는 표준물질의 사용을 배제하여 편의성을 높이고, 분석 정확도를 비교법과 동일하

게 유지하면서 컴퓨터와 k_0 -용 소프트웨어를 사용하여 데이터를 처리함으로써 편리한 정량을 가능하게 한다.

본 연구에서는 현재 유럽지역에서 널리 사용되고 있는 k_0 -용 소프트웨어인 KAYZERO/SOLCOI 프로그램을 사용한 직접적인 정량이 불가하여 EXCEL spread sheet를 사용하여 3종의 미국 표준기술연구원의 인증표준물질을 정량하고 측정값에 대한 정확도와 정밀도 수준을 통계적으로 판단하였다.

2. 실험

2.1 a 와 f 값 측정[6,7]

Au 금속선과 Zr 호일을 사용하여 Cd-ratio triple-monitor 방법에 의하여 수식(1)을 적용하여 열외 중성자 영역에서의 비 이상성 파라미터인, a 를 결정하였으며 열중성자와 열외중성자의 선속 비율인 f 값을 수식(2)를 사용하여 계산하였다.

$$\log\{[(Er)^{-a}]/[(F_{cd,i}R_{cd,i} - 1)Q_{0,i}(a)]\} \text{ versus } \log(Er) \text{ ----- (1)}$$

$$f = (R_{cd}F_{cd} - 1) Q_0(a)(G_e/G_{th}) \text{ ----- (2)}$$

Au와 Zr 모니터 핵종들에 대한 R_{cd} 값과 수식(1)을 사용하여 결정된 a 값의 측정결과는 0.108로서 이전의 결과와 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 수식(2)를 적용하여 계산된 f 값은 1240으로 측정되어 이전의 측정값인 1027 ± 78 보다는 큰 값으로 측정되어 열외 중성자에 대한 열 중성자의 선속비가 증가된 것으로 볼 수 있다.

2.2 인증표준물질의 분석 및 통계처리 방법

본 연구실의 k_0 -NAA 방법의 타당성을 검증하기 위하여 미국표준기술연구원의 3종의 인증표준물질, SRM 1633a-Coal Fly Ash, SRM 2709-SanJoaquin Soil, SRM1649a-Air Dust에 대하여 단 반감기와 장 반감기용 시료를 준비하여 중성자 조사한 후, 정해진 냉각시간 후에 감마선 분광장치를 사용하여 감마선을 측정하였다. 관심 에너지에서 측정된 감마선의 초당계측수와 조사 및 냉각조건, 각 에너지에 대한 검출효율 등에 대한 정보를 포함한 k_0 -용 EXCEL spread sheet를 작성하여 성분원소의 함량을 정량하였다.

측정값에 대한 정확도를 통계적으로 평가하기 위하여 수식(3)에 의하여 U-score를 구하였다.

$$U_{\text{test}} = |Value_{\text{certified}} - Value_{\text{measured}}|/\{(Unc. Horwitz)^2 + Unc._{\text{measured}}\}^{1/2} \text{ ----- (3)}$$

여기서 $Value_{\text{certified}}$ 는 보증값, $Value_{\text{measured}}$ 는 측정값, $Unc. Horwitz$ 는 실험실간 재현성에 대한 표준편차를 농도에 따라 표시할 수 있는 Horwitz 함수를 의미하며, $Unc._{\text{measured}}$ 는 측정값의 불확도(1s)를 나타낸다. Horwitz 함수는 식(4)와 같이 정의된다.

$$\sigma_H = 0.02 \cdot C^{0.8495} \text{-----} (4)$$

여기서 C는 무차원의 질량비를 나타낸다 (예 : 1 mg/kg = 10⁻⁶). 또한 측정값의 불확도, $Unc_{measured}$ 는 7개의 불확도 인자를 고려하여 산출하였다. 각각의 불확도 인자와 상대표준오차에 대한 산출법은 아래와 같다.

- 1) 계측통계 불확도(%) : $\{(총계측수+알짜계측수)^{1/2}/알짜계측수\} \times 100$
- 2) 반복분석 불확도(%) : $\{[분석표준편차/(반복분석횟수)^{1/2}]/분석평균값\} \times 100$
- 3) 감마선 표준선원의 불확도 : 3 σ 수준에서 3 % 이므로 1 %
- 4) 검출효율곡선의 불확도 : 최대 2.5 % 로 직사각형 분포로 고려하여 1.5 %
- 5) 래빗 내 중성자속의 차이 : 최대 2% 로 직사각형 분포로 고려하여 1.2 %
- 6) k_0 parameter에 의한 불확도 : 최대 1%로 직사각형 분포로 고려하여 0.6 %
- 7) 측정된 k_0 -factor의 불확도 : 평균 2%로 직사각형 분포로 고려하여 1.2 %

상기의 불확도 인자들중에 3) - 7)을 변동이 없는 불확도 인자로 생각하면 이들의 합성 표준 불확도는 약 95 % 신뢰도에서 5 % 정도인 것으로 추정할 수 있다. 즉 전체 측정 불확도($k=2$, 95% 신뢰도)는 5 %의 고정된 불확도와 함께 계측통계 불확도 및 반복분석 불확도의 크기에 따라서 결정된다고 볼 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 k_0 -방법에 의한 인증표준물질의 분석결과

결정된 μ 값, 0.108, f 값, 1240 및 Au-198에 대한 각 검출 핵종들에 대한 specific count rate와 측정위치에서의 검출효율을 고려하여 k_0 -NAA 방법을 적용하여 3종의 인증표준물질중의 원소를 정량하였다. 이에 대한 결과를 Table 1 - 3 에 정리하였다. NIST SRM 2709-SanJoaquin Soil의 경우에는, 25개의 원소를 정량하였으며 Ca, Cr, Dy, Th 및 Yb을 제외한 20개의 원소가 상대오차 10 %의 범위 내에서 일치하였다. 또한 NIST SRM 1633a-Coal Fly Ash를 분석하여 22개의 원소함량을 결정하였다. 이들 중 Ca과 Mn을 제외한 20개의 원소가 상대오차 10 %의 범위에 포함되었다. NIST SRM 1649-Air Dust를 분석하여 21개의 원소를 정량하였으며 Cs과 Mn을 제외한 19개 원소들에 대한 상대오차가 10 %의 범위안에서 일치하였다.

3.2 정확도와 정밀도에 대한 평가

3종의 인증표준물질에 대한 측정원소들의 정확도를 판단하기 위하여 Fig. 1에 보증값에 대한 상대오차와 U-score 결과를 알기 쉽게 나타내었다. NIST SRM 2709-SanJoaquin

Soil의 경우, 측정된 25개의 원소들에 대한 U-score값은 Ca을 제외한 24개의 원소가 2보다 작은 결과를 나타냈으며 NIST SRM 1633a-Coal Fly Ash에서는 역시 Ca을 제외한 19개의 U-score 값이 2 이하를 나타냈다. 또한 NIST SRM 1649-Air Dust에서는 Mn을 제외한 20개의 원소에 대한 U-score 값은 2 이내로서 통계적인 정확도에 신뢰성이 있음을 알 수 있었다. 이상과 같이 3종의 표준물질을 분석한 결과, k_0 방법에 의한 정량법이 몇 개의 원소를 제외하고는 분석법 정확도에 신뢰성이 있음을 보여주었다.

분석법의 유효성을 판단하기 위해서는 정확도와 함께 측정 불확도(정밀도)에 대한 고찰이 병행되어야 한다. 이를 위하여 각 분석원소에 대하여 Horwitz의 표준편차를 목적 불확도로 기준하여 분석의 정밀도를 평가하였다. 이를 Fig. 2에 나타내었다. NIST SRM 2709-SanJoaquin Soil의 경우에는, Al, Ba, Ca, 및 Zn가 1 ~ 2 범위에 위치했으며 K와 Mg이 2 이상을 보였으며 NIST SRM 1633a-Coal Fly Ash의 분석에서는 Ca, Fe, K, Sr, Ti, 및 Zn가 1 ~ 2 범위에 나타났으며 Mg은 4 근처의 높은 불확도를 나타냈다. 또한 NIST SRM 1649-Air Dust에서는 Ba, Cl 및 Fe가 1 ~ 2의 범위 내에 있었으며 역시 Mg이 3.5 근처의 높은 불확도를 나타냈다. 이상과 같은 결과로서 Mg의 경우가 불만족스러운 결과를 나타냈으며 나머지 원소들은 본 분석법의 특성과 농도수준을 고려할 때 신뢰성 있는 결과를 보였다고 판단할 수 있다.

4. 결 론

하나로 연구용 원자로의 NAA #1 조사공에 대한 열 및 열외 중성자 스펙트럼에 대한 특성 파라메타인 α 와 f 값을 결정하여 3종의 표준물질을 단 및 장반감기 핵종을 대상으로 k_0 -NAA 방법을 적용하여 정량 분석하였다. 분석결과, 보증값 및 참고값을 갖는 원소들에 대한 분석값의 상대오차가 대부분 10% 이내에서 일치되었으며, 통계적인 정확도 측정을 위한 U-score는 대부분 2 이하로서 분석법의 정확도가 신뢰할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 측정 불확도(정밀도)의 평가에서는 Mg을 제외한 원소들의 불확도가 만족할 만한 수준으로 평가되었다.

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] A. Simonits, F. De Corte, J. Hoste, "Single-Comparator Methods in Reactor Neutron Activation Analysis", *J. Radioanal. Chem.*, 24, 31-46 (1975).
- [2] A. Simonits, L. Moens, F. De Corte, A. De Wispelaere, A. Elek, J. Hoste, " k_0 -Measurements and Related Nuclear Data Compilation for (n, γ) Reactor Neutron Activation Analysis", *J. Radioanal. Chem.*, 60, 461-516 (1975).

- [3] F. De Corte, "The k_0 -Standardization Method - a Move to the Optimization of NAA" , Rijksuniversiteit Gent, 1987.
- [4] F. De Corte, L. Moens, K. Sordo-el Hammami, A. Simonits, J. Hoste, "Modification and Generalization of Some Methods to Improve the Accuracy of α -Determination in the $1/E^{1+\alpha}$ Epithermal Neutron Spectrum", *J. Radioanal. Chem.*, 52(2), 305-316, (1979)
- [5] F. De Corte, A. Simonits, A. De Wispelaere, A. Elek, " k_0 -Measurements and Related Nuclear Data Compilation for (n, γ) Reactor Neutron Activation Analysis, IIIa, IIIb & III", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* 133/1 3-151 (1989).
- [6] 문종화, 김선하, 정용삼, Proceedings of the Korean Nuclear Spring Meeting, Kwang-Ju, Korea, (2002)
- [7] J. H. Moon, S. H. Kim, Y. S. Chung, "Assessment of Nuclear Characterization of NAA #1 Irradiation Hole in HANARO Research Reactor for Application of the k_0 -NAA Methodology", *Journal of the Korean Nuclear Society*, 34(6), 566-573, (2002)

Table 1. Analytical results of NIST SRM 2709, SanJoaquin Soil by k_0 -NAA

Element	Mean $\pm$ SD	Certi. Value $\pm$ Unc.	SD by Horwitz	R.E. (%)	Combined Unc.(1s, %)	U-score	Unc./SD by Horwitz
Al	69987 $\pm$ 2207	75000 $\pm$ 600	2215	6.68	3.27	1.59	1.03
As	19.2 $\pm$ 1.1	17.7 $\pm$ 0.8	1.8	-8.26	5.88	0.69	0.61
Ba	930 $\pm$ 68	968 $\pm$ 40	55	3.96	6.73	0.48	1.14
Ca	15908 $\pm$ 767	18900 $\pm$ 500	687	15.83	8.01	2.00	1.86
Ce	44.1 $\pm$ 4.8	(42.0)	3.8	-5.11	6.85	0.46	0.79
Co	13.5 $\pm$ 0.2	13.4 $\pm$ 0.7	1.5	-0.57	2.88	0.05	0.27
Cr	146 $\pm$ 1	130 $\pm$ 4	10	-12.61	2.74	1.52	0.40
Cs	5.4 $\pm$ 0.2	(5.3)	0.7	-2.22	4.59	0.17	0.38
Dy	3.1 $\pm$ 0.0	(3.5)	0.5	10.60	7.82	0.71	0.53
Fe	36630 $\pm$ 726	35000 $\pm$ 1100	1159	-4.66	2.87	1.05	0.91
Hf	3.9 $\pm$ 0.2	(3.7)	0.5	-5.58	5.00	0.39	0.40
Hg	1.5 $\pm$ 0.1	1.4 $\pm$ 0.1	0.2	-7.59	4.55	0.48	0.32
K	19959 $\pm$ 1706	20300 $\pm$ 600	730	1.68	7.77	0.21	2.12
La	23.1 $\pm$ 0.8	(23.0)	2.3	-0.60	3.40	0.06	0.34
Mg	14866 $\pm$ 479	15100 $\pm$ 500	568	1.55	10.14	0.15	2.65
Mn	523 $\pm$ 4	538 $\pm$ 17	33	2.80	2.78	0.41	0.43
Na	12181 $\pm$ 234	11600 $\pm$ 300	454	-5.01	2.89	1.02	0.78
Rb	101 $\pm$ 2	(96)	8	-5.57	4.46	0.60	0.59
Sc	12.4 $\pm$ 0.2	(12)	1.3	-3.02	2.83	0.27	0.26
Sm	4.0 $\pm$ 0.2	(3.8)	0.5	-4.95	3.78	0.36	0.30
Th	12.3 $\pm$ 0.2	(11)	1.2	-11.56	2.95	1.00	0.30
Ti	3603 $\pm$ 375	3420 $\pm$ 240	161	-5.34	9.84	0.48	2.20
V	115 $\pm$ 4	112 $\pm$ 5	9	-2.75	4.48	0.30	0.59
Yb	1.8 $\pm$ 0.1	(1.6)	0.2	-12.95	7.45	0.77	0.56
Zn	102 $\pm$ 20	106 $\pm$ 3	8	3.90	11.73	0.26	1.42

Table 2. Analytical results of NIST SRM 1633a, Coal Fly Ash by k_0 -NAA

Element	Mean $\pm$ SD	Certi. Value $\pm$ Unc.	SD by Horwitz	R.E. (%)	Combined Unc.(1s, %)	U-score	Unc./SD by Horwitz
Al	136052 $\pm$ 1821	143000 $\pm$ 10000	3833	4.9	2.83	1.27	1.00
As	154 $\pm$ 4	145 $\pm$ 15	11	-6.4	3.08	0.77	0.43
Ba	1369 $\pm$ 106	(1500)	80	8.8	5.75	1.15	0.99
Ca	8719 $\pm$ 490	11100 $\pm$ 100	437	21.5	9.26	2.67	1.85
Ce	170 $\pm$ 0	(180)	13	5.5	2.64	0.71	0.34
Co	45.9 $\pm$ 1.2	(46)	4.1	0.2	3.02	0.02	0.34
Cr	197 $\pm$ 20	196 $\pm$ 6	14	-0.5	6.44	0.05	0.90
Cs	10.3 $\pm$ 0.2	(11)	1.2	6.2	3.75	0.53	0.32
Fe	98985 $\pm$ 2248	94000 $\pm$ 1000	2684	-5.3	2.92	1.25	1.08
Hf	7.5 $\pm$ 0.1	(8)	0.9	6.6	3.19	0.55	0.26
K	18235 $\pm$ 596	18800 $\pm$ 600	684	3.0	4.71	0.53	1.26
Mg	4345 $\pm$ 800	4550 $\pm$ 100	205	4.5	20.47	0.20	4.34
Mn	156 $\pm$ 5	179 $\pm$ 8	13	13.1	3.69	1.63	0.44
Na	1752 $\pm$ 42	1700 $\pm$ 100	89	-3.1	3.42	0.48	0.68
Rb	136 $\pm$ 3	131 $\pm$ 2	10	-3.5	4.87	0.38	0.66
Sb	6.2 $\pm$ 0.3	6.8 $\pm$ 0.4	0.8	8.1	4.89	0.63	0.37
Sc	41.6 $\pm$ 0.9	(40)	3.7	-3.9	2.90	0.41	0.33
Sr	840 $\pm$ 47	830 $\pm$ 30	48	-1.2	7.65	0.12	1.33
Th	24.0 $\pm$ 1.5	24.7 $\pm$ 0.3	2.4	2.9	4.39	0.26	0.43
Ti	8297 $\pm$ 202	(8000)	331	-3.7	4.15	0.61	1.04
V	281 $\pm$ 2	297 $\pm$ 6	20	5.5	3.12	0.75	0.43
Zn	232 $\pm$ 37	220 $\pm$ 10	16	-5.2	9.76	0.41	1.45

Table 3. Analytical results of NIST SRM 1649a, Air Dust by k_0 -NAA

Element	Mean $\pm$ SD	Certi. Value $\pm$ Unc.	SD by Horwitz	R.E. (%)	Combined Unc.(1s, %)	U-score	Unc./SD by Horwitz
As	72 $\pm$ 2	67 $\pm$ 2	6	-6.9	3.03	0.75	0.38
Ba	566 $\pm$ 45	569 $\pm$ 21	35	0.5	10.11	0.05	1.63
Br	1281 $\pm$ 20	1190 $\pm$ 10	66	-7.6	2.76	1.22	0.54
Ce	48 $\pm$ 6	52 $\pm$ 4	4.6	7.2	7.85	0.61	0.83
Cl	2869 $\pm$ 112	2800 $\pm$ 100	136	-2.5	5.31	0.35	1.12
Co	16.8 $\pm$ 0.6	16.4 $\pm$ 0.4	1.7	-2.4	3.46	0.22	0.34
Cr	215 $\pm$ 21	211 $\pm$ 6	15	-1.8	6.20	0.18	0.88
Cs	2.49 $\pm$ 0.16	2.84 $\pm$ 0.07	0.39	12.2	7.61	0.79	0.49
Fe	31225 $\pm$ 1167	29800 $\pm$ 700	1011	-4.8	3.40	0.95	1.05
Hf	4.6 $\pm$ 0.0	4.4 $\pm$ 0.1	0.6	-4.7	3.18	0.36	0.26
La	29.5 $\pm$ 1.0	33.0 $\pm$ 3.0	3.1	10.7	3.38	1.08	0.32
Mg	8515 $\pm$ 1599	9200 $\pm$ 300	373	7.4	15.69	0.46	3.58
Mn	299 $\pm$ 18	237 $\pm$ 8	17	-26.3	4.63	2.95	0.83
Rb	45 $\pm$ 3	48 $\pm$ 3	4	6.0	7.89	0.50	0.83
Sb	29.2 $\pm$ 0.5	29.9 $\pm$ 0.7	2.9	2.4	3.05	0.24	0.31
Sc	9.3 $\pm$ 0.3	8.7 $\pm$ 0.2	1.0	-7.0	3.15	0.58	0.29
Se	26.9 $\pm$ 0.5	25.6 $\pm$ 0.7	2.5	-5.2	4.14	0.48	0.44
Sm	4.5 $\pm$ 0.1	4.7 $\pm$ 0.4	0.6	5.2	3.16	0.40	0.24
Th	7.2 $\pm$ 0.2	6.6 $\pm$ 0.2	0.8	-8.5	3.14	0.67	0.28
V	347 $\pm$ 24	345 $\pm$ 13	23	-0.6	4.95	0.08	0.75
Zn	1528 $\pm$ 94	1680 $\pm$ 40	88	9.1	4.43	1.34	0.77

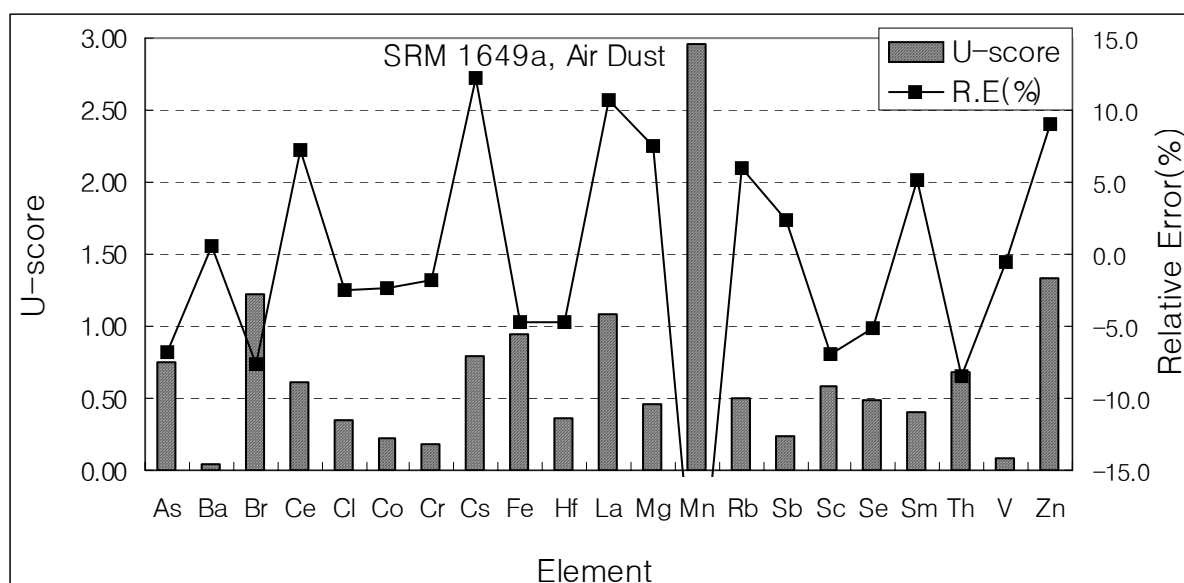
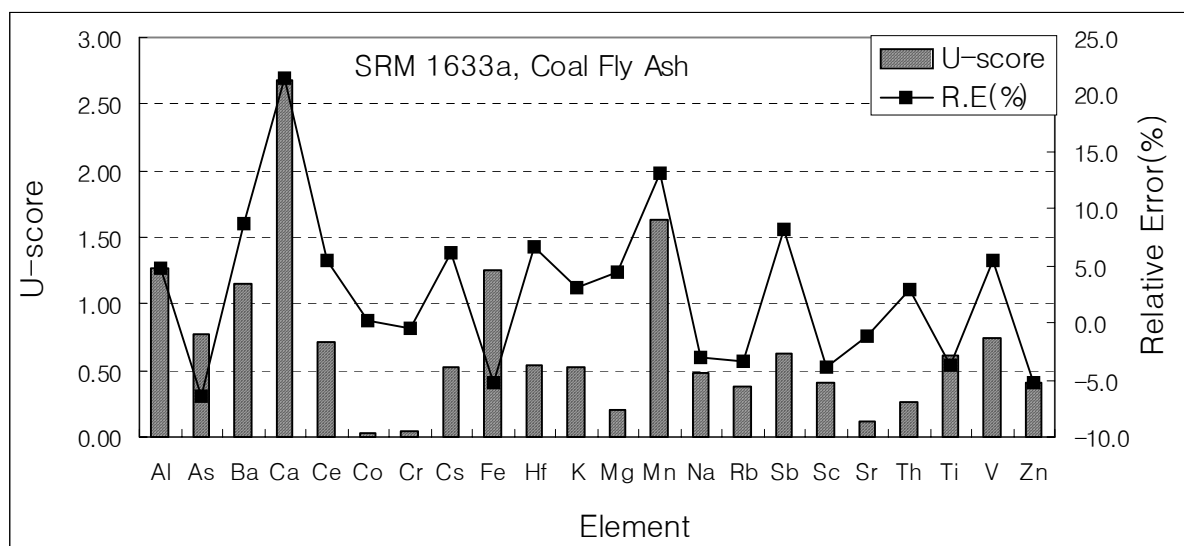
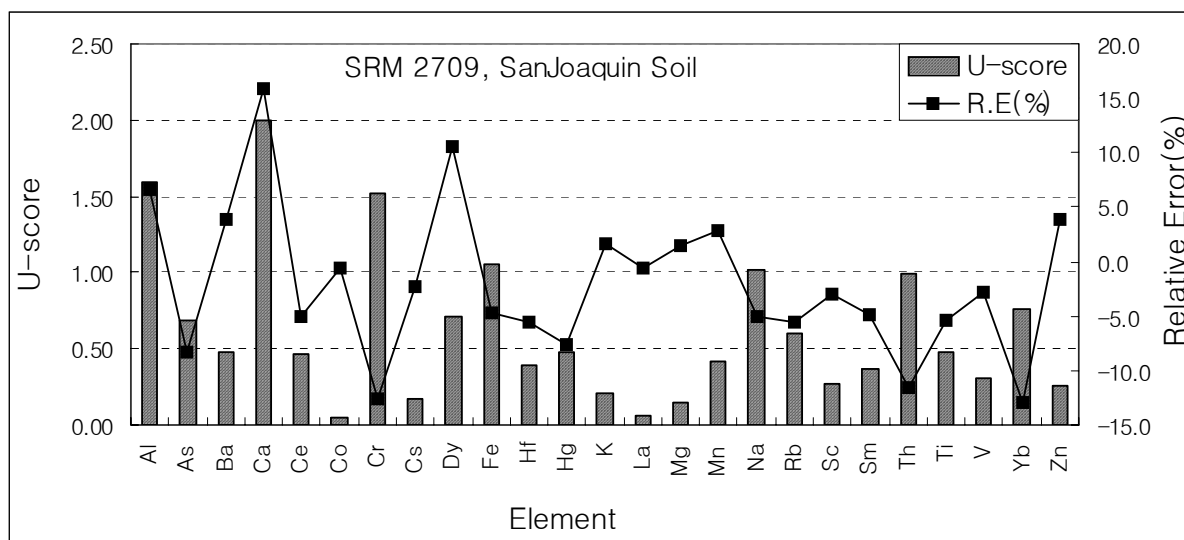


Fig. 1. Accuracy for the results of 3 SRMs by k_0 -NAA method.

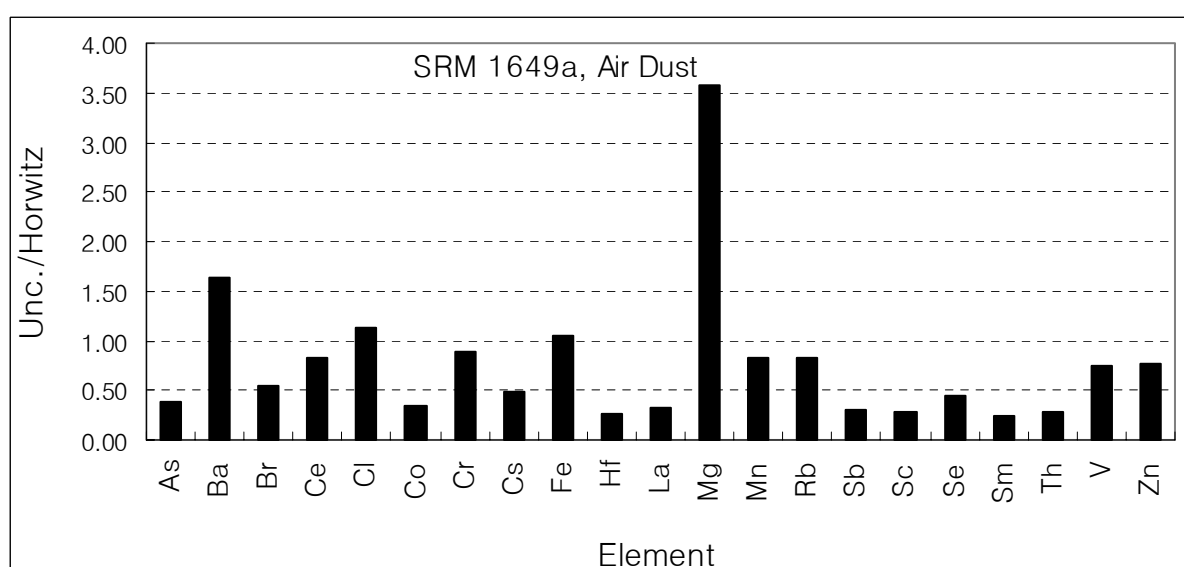
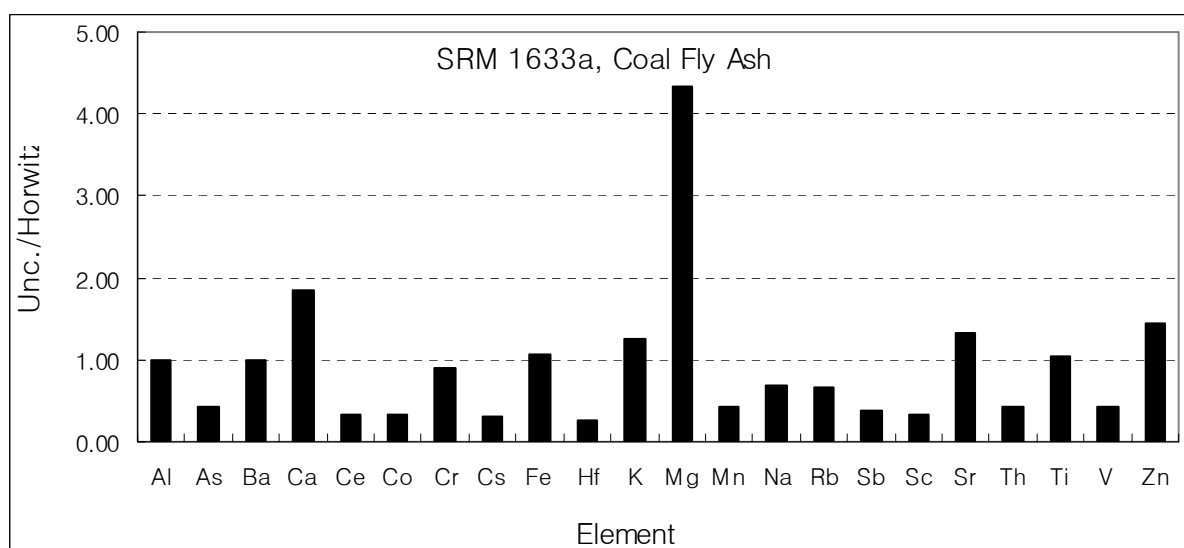
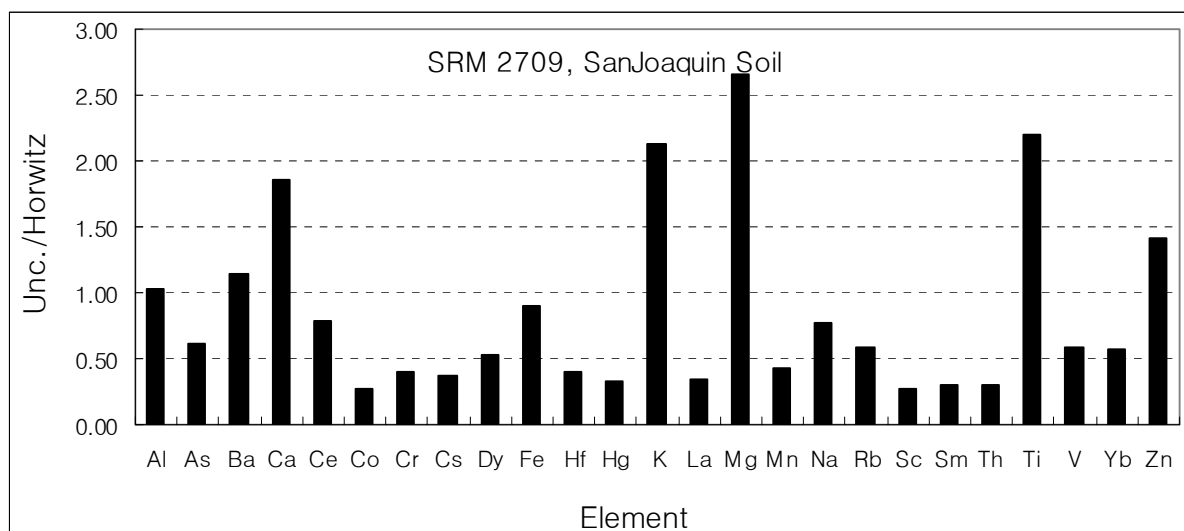


Fig. 2. Precision for the results of 3 SRMs by k_0 -NAA method.