

세 가지 환경시료의 숙련도 시험에 대한 평가

Assessment on Proficiency Testing of Three Environmental Samples

문종화, 김선하, 정용삼, 김영진
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

숙련도 시험을 위해 국제원자력기구에서 제작한 3종(토양, 침적물 및 양파분말)의 시료를 중성자 방사화분석법을 사용하여 분석하였다. 내부품질관리는 미국 표준기술원의 세 가지 인증표준물질(NIST SRM 2709-SanJoaquin Soil, NIST SRM 1633a-Coal Flyash, NIST SRM 1572-Citrus Leaves)을 사용하였으며, 토양과 침적물 시료에서는 각각 약 30종의 원소를, 양파분말시료에서는 약 20종의 원소를 분석하였다. 측정값의 정확도에 대해서는 U-test score를, 정밀도에 대해서는 Horwitz 함수를 사용하여 실험실의 숙련도를 평가하였다. 평가결과로부터 Mg을 제외한 대부분의 원소들에 대해 수용 가능한 신뢰성 있는 결과를 얻었다.

Abstract

Three kinds of samples(soil, sediment and onion powder) prepared by the IAEA for proficiency testing were analyzed by instrumental neutron activation analysis. Standard reference materials(NIST SRM 2709-SanJoaquin Soil, NIST SRM 1633a-Coal Flyash, NIST SRM 1572-Citrus Leaves) of National Institute of Standard and Technology were used for internal analytical quality control. About 30 elements in soil and sediment sample and about 20 elements in onion powder sample were determined, respectively. Proficiency of measurement data were evaluated by U-test score for accuracy and by Horwitz function for precision. From the evaluated results, it shows that assessment of proficiency for most elements except Mg was acceptable and reliable.

1. 서 론

한국원자력연구소의 중성자 방사화분석 시험실에서는 2000년도부터 국제원자력기구의 지역간 협력과제인 핵분석기술에 대한 품질보증 및 관리에 대한 사업에 참여하고 있다.

이 사업의 목적은 핵분석기술을 사용하고 있는 시험실에서의 품질체계를 확립하고 시험 절차를 구축하여 공인 시험실 인증을 획득하기 위한 기반을 갖추는 것으로서 국제표준기구(International Organization for Standardization)의 17025에서 규정한 요구조건들에 기반을 두고 있다[1]. 시험기관의 자격에 대한 ISO 17025의 기술적인 요구조건중의 하나로서 시험결과에 대한 품질보증에 대한 계획과 검토가 포함되어 있다. 즉 통계적 기법을 사용한 내부 품질관리, 시험소간 비교나 숙련도 시험의 참가, 인증 표준 물질을 사용한 내부 품질관리, 재시험 등을 포함하여야 한다.

본 연구는 시험실 숙련도 시험의 일환으로 중성자 방사화분석법을 이용하여 국제원자력기구로부터 제공받은 3종의 시료를 분석하고 통계적 처리를 통하여 얻어진 결과들에 대하여 평가, 검토하여 현재의 분석품질관리에 대한 적합성을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료의 이력 및 요구사항

국제원자력기구로부터 제공받은 3종의 시료는 A2, B2 및 C2시료로 명명되었으며 A2와 B2시료는 규산화 매질로 이루어진 고 농도시료, C2시료는 식물에서 유래된 저 농도시료라는 초기정보가 함께 제공되었다. 추후 알려진 시료의 정확한 이력은 A2시료는 IAEA-405 Sediment, B2시료는 IAEA-Soil 7이었으며 C2시료는 인도의 CCCM(Center for Compositional Characterization of Materials)에서 준비한 건조된 양파 분말이었다. 또한 각 시료를 NAA, ICP-MS와 같은 분석법을 적용하여 분석한 뒤, F-test 및 t-test를 적용하여 95% 신뢰수준에서 유의하지 않음을 증명하여 균질도를 보장하였다. 시료 분석 시의 고려사항으로는 현재 시험실에서 사용하고 있는 절차를 적용하여 5회 이상의 반복 분석을 통한 분석값과 불확도를 산출할 것을 요구하였다.

2.2 중성자 방사화분석

제공된 시료는 한국원자력연구소의 하나로 연구용 원자로의 공압이송장치를 사용하여 방사화분석용(NAA #1) 조사공에 조사하였다. 방사화된 시료는 고순도 게르마늄 검출기와 다 채널 파고분석장치(EG & G ORTEC, GEM 25185)를 사용하여 감마선을 측정하고 검출된 각 핵종의 방사능을 계산하여 정량분석 하였다. 또한 분석품질관리를 위하여 미국 표준기술원의 인증 표준 물질들(NIST SRM 2709-SanJoaquin Soil, NIST SRM 1633a-Coal Flyash, NIST SRM 1572-Citrus Leaves)을 동시에 조사하여 분석하였다.

2.3 통계처리 방법

분석값들의 정확도의 기준을 설정하고 신뢰성을 판단하기 위하여 수식 (1)의 U-test 방법[1]을 사용하였으며 구해진 U-test score가 1.95 이하인 경우에 정확도 기준을 통과한다. 또한 정밀도 시험을 위하여 Horwitz에 의해 제안된 수식 (2)가 적용되었다[2]. 즉 수식(2)에 의해 구해진 값보다 작을 때에만 정밀도가 신뢰할 수 있음을 의미한다. 수식 (2)에서 C는 단위가 없는 농도의 질량 비(예 : 1 ppm = 1×10^{-6})를 의미한다

$$U \text{ test} = |Value_{\text{certi.value}} - Value_{\text{Lab}}| / \{(Unc._{\text{certi.value}})^2 + Unc._{\text{Lab}}\}^{1/2} \text{ ----- (1)}$$

$$\sigma_H = 0.02 \cdot C^{0.8495} \text{ ----- (2)}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 표준시료 분석결과

미국표준기술원의 인증표준물질(NIST SRM 2709-SanJoaquin Soil, SRM 1633a-Coal Flyash, SRM 1572-Citrus Leaves)로부터 약 30여종의 원소를 분석하였고 결과를 Table 1, Table 2 및 Table 3에 정리하였다. 분석값의 상대오차는 보증값을 갖는 원소들에서는 10 % 내외였으며 몇몇 추천값을 갖는 원소들이 30% 이상을 나타냈다. 상대 표준편차도 대부분이 10% 이내의 결과를 보였다.

3.2 시료 분석결과

A2, B2 및 C2 시료에 대해 각각 6번의 반복실험을 통하여 분석평균값을 얻었으며 분석과정에서의 불확도 인자들인 칭량, 검출효율, 열중성자 속, 표준오차(반복실험) 등을 고려하여 불확도를 산출하였다. A2와 B2 시료에서는 약 30종의 원소를, B2시료에서는 약 20종의 원소함량을 결정하였으며 산출된 불확도(1s)는 대부분의 원소에 대해 분석값의 10% 이내를 나타냈다. 이를 Table 4에 요약하였다.

3.3 숙련도 시험 결과 및 평가

본 시험실의 분석결과 중에서 A2 시료에서는 9개 원소, B2 시료에서는 23개의 원소, C2 시료에서는 9개의 원소에 대하여 수식 (1)과 (2)을 적용하여 정확도와 정밀도에 대한 숙련도를 측정하였다. 이에 대한 결과를 Table 5, Table 6 및 Table 7에 정리하였다. A2 시료에서는 정확도의 기준인 U-test score가 9개 원소 모두에서 1.95 이하로서 분석 정확도가 신뢰할 수 있으나 Fe와 Mg의 경우에는 Horwitz 함수에 의해 구해진 재현성에 대한 기준값보다 높아 분석 정밀도에 문제가 있는 것으로 나타났다. B2 시료에서는 23개 원소에 대한 정확도는 모두 통과되었으며 정밀도에서 Sr이 문제가 있는 것으로 판단되었다. 또한 C2 시료에서는 8개 원소중에서 정확도에서는 Mg과 Na이, 정밀도에서는 K와 Mg이 기준값 이상을 나타냈다. 그러나 C2 시료의 정확도 측정을 위해 적용된 각 원소의 보증값은 인증된 것이 아니므로 정확도에 확실한 문제가 있다고 판단할 수 없다. 이상과 같은 결과를 정리하면 본 시험실의 20여개 원소에 대한 분석 정확도는 신뢰할 수 있는 수준인 것으로 판별되었으나 Mg, K 및 Sr과 같은 원소들의 정밀도는 문제가 있는 것으로 드러났다. 그러나 Horwitz 함수는 일반적인 화학시험에 의한 재현성에 대한 통계값에 바탕을 둔 것이므로 또한 고려되어야 한다. 즉 중성자 방사화분석법을 사용하는 시험실에서는 시료에 따른 각 원소들의 검출감도에 상응하는 측정 불확도의 기준을 정하여 품질관리에 적용하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

4. 결 론

3종의 비교속련도 시험 프로그램에 참가하여 본 시험실의 분석값이 신뢰성 있는 결과를 얻었다. 최근에는 분석시험실에서의 품질보증 및 관리에 대한 중요성이 나날이 강조되고 있다. 특히 품질관리를 위한 방법으로는 여러 가지가 활용될 수 있으며 그 중 가장 객관적인 방법이 비교속련도 시험이라 할 수 있다. 따라서 지속적이고 신뢰성 있는 분석품질관리를 위하여 주기적으로 비교속련도 시험에 참여하여 시험실의 수행능력을 평가하는 것이 필요하다.

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

- [1] ISO, "ISO 17025-General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories" (1999)
- [2] C. J. Brooks, L. G. Betteley, S. M. Loxton, "Fundamentals of Mathematics and Statistics, Wiley, (1979)
- [3] W. Horwitz, L. R. Kamps, K. W. Boyer, *J. Asso. Off. Anl. Chem.*, 63, 1344, (1980)

Table 1. Analytical results of NIST SRM 2709–San Joaquin Soil by INAA(Unit:mg/kg)

Element	Certified Value	This work (Mean \pm SD)	RSD (%)	R.E (%)
Al	75000 \pm 600	73965 \pm 1632	2.2	-1.4
As	17.7 \pm 0.8	15.6 \pm 0.5	3.0	-11.9
Au	(0.3)	0.31 \pm 0.2	51.2	3.2
Ba	968 \pm 40	1109 \pm 43	3.9	14.6
Ca	18900 \pm 500	17398 \pm 691	4.0	-7.9
Ce	(42)	41.7 \pm 1.9	4.6	-0.6
Co	13.4 \pm 0.7	12.4 \pm 0.5	3.8	-7.2
Cr	130 \pm 4	133 \pm 5	4.1	2.1
Cs	(5.3)	5.4 \pm 0.3	5.7	2.8
Dy	(3.5)	3.7 \pm 0.2	5.3	6.5
Eu	(0.9)	0.83 \pm 0.04	4.9	-7.2
Fe	35000 \pm 1100	32495 \pm 1366	4.2	-7.2
Hf	(3.7)	3.9 \pm 0.2	5.0	6.1
K	20300 \pm 600	20415 \pm 1197	5.9	0.6
La	(23)	23.0 \pm 0.8	3.4	-0.2
Mg	15100 \pm 500	17672 \pm 998	5.6	17.0
Mn	538 \pm 17	548 \pm 8	1.5	1.8
Na	11600 \pm 300	11315 \pm 376	3.3	-2.5
Nd	(19)	21.2 \pm 2.2	10.4	11.3
Rb	(96)	98 \pm 5	5.3	2.1
Sb	7.9 \pm 0.6	7.94 \pm 0.27	3.5	0.5
Sc	(12)	11.2 \pm 0.4	3.8	-6.4
Se	1.57 \pm 0.08	1.23 \pm 0.25	20.6	-21.4
Sm	(3.8)	3.84 \pm 0.13	3.4	1.1
Sr	231 \pm 2	245 \pm 39	16.0	6.0
Th	(11)	10.4 \pm 0.5	4.7	-5.2
Ti	3420 \pm 240	3919 \pm 141	3.6	14.6
U	(3)	4.1 \pm 0.4	10.6	37.0
V	112 \pm 5	118 \pm 3	2.5	5.1
W	(2)	2.7 \pm 0.3	10.0	36.4
Yb	(1.6)	1.7 \pm 0.1	5.6	3.4
Zn	106 \pm 3	113 \pm 7	6.3	6.2

Table 2. Analytical results of NIST SRM 1633a-Coal Fly Ash by INAA(Unit:mg/kg)

Element	Certified Value	This work (Mean \pm SD)	RSD (%)	R.E (%)
As	145 \pm 15	132 \pm 5	3.8	-9.0
Ce	(180)	164 \pm 5	2.8	-9.1
Co	(46)	43 \pm 1	2.4	-6.5
Cr	196 \pm 6	201 \pm 5	2.5	2.4
Cs	(11)	10.1 \pm 1	4.9	-7.8
Eu	(4)	4 \pm 0.1	3.2	-12.1
Fe	94000 \pm 1000	89812 \pm 2321	2.6	-4.5
Hf	(8)	6.9 \pm 0.1	1.7	-14.1
K	18800 \pm 600	19982 \pm 1912	9.6	6.3
Na	1700 \pm 100	1721 \pm 80	4.7	1.2
Rb	131 \pm 2	141 \pm 4	2.8	8.0
Sb	6.8 \pm 4	7.5 \pm 0.3	3.6	9.6
Sc	(40)	37.7 \pm 0.2	2.3	-5.7
Se	10.3 \pm 0.6	9.9 \pm 0.9	7.0	-3.8
Sr	830 \pm 30	868 \pm 0.7	7.2	4.6
Th	24.7 \pm 0.3	24.5 \pm 62	2.7	-1.0
U	10.2 \pm 0.1	11.0 \pm 0.7	9.3	7.9
Zn	220 \pm 10	246 \pm 1.0	2.9	11.8

Table 3. Analytical results of NIST SRM 1572-Citrus Leaves by INAA(Unit:mg/kg)

Element	Certified Value	This work (Mean \pm SD)	RSD (%)	R.E (%)
Br	(8.2)	7.4 \pm 0.2	2.2	-10.1
Ca	31500 \pm 1000	29472 \pm 677	2.3	-6.4
Ce	(0.28)	0.30 \pm 0.05	17.9	7.7
Cl	(414)	404 \pm 4	0.9	-2.4
Co	(0.02)	0.017 \pm 0.001	8.4	-17.1
Cr	0.8 \pm 0.2	0.74 \pm 0.09	12.0	-8.1
Cs	(0.098)	0.082 \pm 0.006	7.8	-16.3
Fe	90 \pm 10	76.5 \pm 4.1	5.3	-15.0
Hg	0.08 \pm 0.02	0.058 \pm 0.005	7.9	-27.3
K	18200 \pm 600	16228 \pm 407	2.5	-10.8
La	(0.19)	0.16 \pm 0.03	16.8	-16.1
Mg	5800 \pm 300	5884 \pm 206	3.5	1.5
Mn	230 \pm 2	20.2 \pm 0.5	2.6	-12.3
Na	160 \pm 20	140 \pm 4	3.2	-12.6
Rb	4.84 \pm 0.06	4.95 \pm 0.15	3.1	2.3
Sc	(0.01)	0.012 \pm 0.003	23.7	18.2
Sm	(0.052)	0.047 \pm 0.005	10.9	-10.3
Sr	100 \pm 2	99.3 \pm 4.6	4.6	-0.7
Zn	29 \pm 2	27.8 \pm 1.1	4.0	-4.3

Table 4. Analytical results of A2, B2 and C2 samples by INAA(Unit:mg/kg)

Element	Sample A2		Sample B2		Sample C2	
	Mean±Unc.	D.L.	Mean±Unc.	D.L.	Mean±Unc.	D.L.
Ag					0.096 ± 0.012	0.026
Al	84095 ± 4158	5429	45035 ± 1806	2907	72.2 ± 6.8	14.4
As	24.5 ± 1.1	0.6	13.9 ± 0.6	0.3		
Au	0.035 ± 0.003	0.003				
Ba	419 ± 59	96	160 ± 24	13		
Br	95.8 ± 3.8	0.5	8.77 ± 0.38	0.72	13.0 ± 0.5	0.1
Ca	29157 ± 1921	8592	163425 ± 7007	13388	5073 ± 269	70
Ce	72.5 ± 2.9	0.3	59.1 ± 2.3	4.8		
Cl	21238 ± 863	220			2605 ± 105	22
Co	13.4 ± 0.5	0.1	8.62 ± 0.35	0.71	0.158 ± 0.007	0.008
Cr	88.6 ± 3.6	0.6	73.3 ± 2.9	6.0	0.35 ± 0.03	0.04
Cs	12.1 ± 0.5	0.2	5.32 ± 0.23	0.44		
Dy	5.89 ± 0.40	0.51	4.38 ± 0.25	0.36		
Eu	1.41 ± 0.06	0.05	1.10 ± 0.05	0.09		
Fe	38478 ± 1524	73	26413 ± 1046	2164	99.4 ± 4.4	4.2
Hf	5.53 ± 0.23	0.07	4.78 ± 0.19	0.39	0.017 ± 0.002	0.005
K	25418 ± 2744	5156	12182 ± 527	998	12222 ± 497	90
La	40.7 ± 1.6	0.1	29.5 ± 1.2	2.4		
Mg	12496 ± 1526	3689	10880 ± 910	891	1711 ± 123	220
Mn	498 ± 20	6	614 ± 24	50	18.7 ± 0.9	0.7
Na	17263 ± 683	23	2311 ± 91	189	972 ± 38	1
Nd	31.5 ± 3.6	3.6	22.8 ± 2.1	1.9		
Rb	162 ± 7	4	51.0 ± 2.7	4.2	5.29 ± 0.25	0.27
Sb	2.41 ± 0.12	0.09	1.79 ± 0.08	0.15		
Sc	13.95 ± 0.55	0.01	8.85 ± 0.35	0.73	0.0207 ± 0.0009	0.0004
Sm	7.54 ± 0.30	0.01	5.17 ± 0.20	0.42		
Sr	162 ± 25	102	120 ± 22	10	41.4 ± 2.5	3.6
Ta	1.45 ± 0.09	0.17	0.72 ± 0.05	0.06		
Tb	0.94 ± 0.09	0.08	0.65 ± 0.06	0.05		
Th	13.89 ± 0.55	0.06	8.12 ± 0.32	0.67	0.014 ± 0.003	0.004
Ti	4299 ± 482	915	2938 ± 216	241		
U	3.81 ± 0.67	0.59	2.36 ± 0.35	0.19		
V	110 ± 10	26	69.8 ± 3.6	5.7		
W			1.43 ± 0.21	0.12		
Yb	2.77 ± 0.18	0.16	2.22 ± 0.11	0.18		
Zn	270 ± 11	5	99.6 ± 4.5	8.2	20.7 ± 0.8	0.3

Table 5. Summarization of proficiency testing results for sample A2 (Unit:mg/kg)

Element	IAEA Data	Our Results	SD by	U-test
	Value \pm Unc.	Value \pm Unc..	Horwitz	Score
As	23.6 \pm 2.4	24.5 \pm 1.1	2.35	0.34
Co	13.7 \pm 2.5	13.4 \pm 0.5	1.48	0.12
Cr	84 \pm 16	88.6 \pm 3.6	7	0.28
Fe	37400 \pm 2800	38478 \pm 1524	1227	0.34
Mg	12300 \pm 1500	12496 \pm 1526	477	0.09
Mn	495 \pm 40	498 \pm 20	31	0.07
Sb	1.81 \pm 0.42	2.41 \pm 0.12	0.26	1.37
V	95 \pm 14	110 \pm 10	8	0.87
Zn	279 \pm 33	270 \pm 11	19	0.26

Table 6. Summarization of proficiency testing results for sample B2 (Unit:mg/kg)

Element	IAEA Data	Our Results	SD by	U-test
	Value \pm Unc.	Value \pm Unc..	Horwitz	Score
As	13.4 \pm 2.2	13.9 \pm 0.6	1.45	0.22
Ce	61 \pm 20	59.1 \pm 2.3	5	0.09
Co	8.9 \pm 1.4	8.62 \pm 0.35	1.0	0.19
Cr	60 \pm 35	73.3 \pm 2.9	5	0.38
Cs	5.4 \pm 0.9	5.32 \pm 0.23	0.7	0.08
Dy	3.9 \pm 0.3	4.38 \pm 0.25	0.5	1.28
Eu	1.0 \pm 0.1	1.10 \pm 0.05	0.2	0.67
Hf	5.1 \pm 0.5	4.78 \pm 0.19	0.6	0.66
La	28 \pm 2	29.5 \pm 1.2	3	0.75
Mn	631 \pm 80	614 \pm 24	38	0.20
Nd	30 \pm 9	22.8 \pm 2.1	3	0.80
Rb	51 \pm 12	51 \pm 2.7	5	0.00
Sb	1.7 \pm 0.6	1.79 \pm 0.08	0.3	0.15
Sc	8.3 \pm 3.2	8.85 \pm 0.35	1.0	0.17
Sm	5.1 \pm 0.6	5.17 \pm 0.20	0.6	0.11
Sr	108 \pm 13	120 \pm 22	9	0.47
Ta	0.8 \pm 0.3	0.72 \pm 0.05	0.1	0.25
Tb	0.6 \pm 0.5	0.65 \pm 0.06	0.1	0.10
Th	8.2 \pm 3	8.12 \pm 0.32	1.0	0.02
U	2.6 \pm 1.3	2.36 \pm 0.35	0.4	0.18
V	66 \pm 14	69.8 \pm 3.6	6	0.26
Yb	2.4 \pm 0.8	2.22 \pm 0.11	0.3	0.23
Zn	104 \pm 30	99.6 \pm 4.5	8	0.15

Table 7. Summarization of proficiency testing results for sample C2 (Unit:mg/kg)

Element	CCCM Data Value \pm Unc.	Our Results Value \pm Unc..	SD by Horwitz	U-test Score
Ag	0.080 \pm 0.003	0.096 \pm 0.012	0.019	1.29
Co	0.15 \pm 0.02	0.158 \pm 0.007	0.03	0.38
Cr	0.30 \pm 0.04	0.35 \pm 0.03	0.06	1.00
K	10700 \pm 630	12222 \pm 497	424	1.90
Mg	1310 \pm 41	1711 \pm 123	71	3.09
Mn	19.5 \pm 0.4	18.7 \pm 0.9	2.0	0.81
Na	1190 \pm 58	972 \pm 38	66	3.14
Zn	20.7 \pm 1.4	20.7 \pm 0.8	2.1	0.00