

비교속련도 시험을 통한 도시대기분진에 대한 중성자방사화분석법의 품질관리

문종화* · 김선하 · 정용삼

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150
(2002. 7. 31 접수)

Quality Control on Neutron Activation Analysis for Urban Dust by the Proficiency Test

Jong-Hwa Moon*, Sun-Ha Kim, Yong-Sam Chung

Korea Atomic Energy Research Institute 150 Dukjin Dong, Yusong, Taejon, Korea. 305-600
(Received July. 31, 2002)

요 약 : 국제원자력기구로부터 제공받은 2종 (V-50, P-50)의 인공적으로 준비된 여과지상의 도시 분진시료중의 미량원소를 중성자방사화분석법을 사용하여 비파괴 분석하였다. 중성자방사화분석의 품질관리를 위해 미국표준기술원의 인증표준물질 (Urban Particulate Matter, NIST SRM1648)이 사용되었으며 여과지상의 분진시료에서는 약 20종의 원소를 분석하였다. 측정결과는 실험실 간 비교 및 속련도 평가를 위하여 중성자방사화분석법, 하전입자유도 X-선 방출분광법, 유도결합플라즈마 질량분석법 등을 이용한 세계 40개국, 49개 실험실의 분석값들과 함께 통계처리되었다. 통계 처리한 결과, 본 실험실의 분석값들의 Z-score가 ± 2 이내에 들어오는 결과를 얻었으며, 속련도 시험도 분석된 모든 원소의 정확도와 정밀도가 기준에 통과되는 신뢰성 있는 결과를 얻어 현재 수행하고 있는 대기분진시료들의 분석품질관리가 적합함을 입증하였다.

Abstract : Trace elements in two air filters (V-50, P-50) artificially loaded with urban dust provided from IAEA were determined non-destructively using instrumental neutron activation analysis. Standard reference material (Urban Particulate Matter, SRM 1648) of National Institute of Standard and Technology was used for analytical quality control. About 20 elements in both of loaded filter samples were determined. To evaluate inter-laboratory comparison and proficiency test, analytical data were statistically treated with the results which collected from 49 laboratories, 40 countries participated in this study using neutron activation analysis, particle induced X-ray emission, inductively coupled plasma mass spectroscopy, etc.. From the results of statistical treatment, Z-scores are within ± 2 . Furthermore, accuracy and precision of obtained analytical values are passed according to the criteria of the proficiency test. Consequently, it was proved that analytical quality for air dust samples being performed has been controlled properly.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-868-8534 Fax : +82+(0)42-868-8448

E-mail : jhmoon1@kaeri.re.kr

Key words : Instrumental Neutron Activation Analysis, Proficiency Test, Urban Dust, Analytical Quality Control.

1. 서 론

대기분진은 토양으로부터 기인된 자연발생적인 것과 자동차 매연이나 산업적인 활동에 의한 인위적인 것 등이 있는데 미량의 다양한 무기원소들을 함유하고 있다. 이 분진들 중 호흡기관을 통하여 인체에 흡입되는 10 μm 이하의 입자크기인 PM_{10} 분진, 특히 2.5 μm 이하인 $\text{PM}_{2.5}$ 분진의 질량농도뿐만 아니라 분진중의 중금속 및 독성원소는 농도수준에 따라서 장·단기적으로 인체에 큰 영향을 미치고 있다. 중성자방사화분석법은 고감도, 비파괴 분석법으로서 하전입자유도 X-선 방출분석, X-선 형광분석등과 같은 분석기술들과 함께 미국 환경청 (US EPA)에서 대기분진중의 중금속측정을 위한 표준분석시험법¹⁾으로 활용되고 있으며 본 연구실에서는 수년동안 대전지역의 공단과 주거지역에서 미세 대기분진을 채집, 분석하여 오염 발생원 규명, 인체 위해도 평가 등과 같은 대기환경오염 연구를 수행하고 있다. 이러한 측정 분석결과들의 객관성과 신뢰성을 확보하기 위하여 내부적으로는 주로 인증표준물질을 이용하고 외부적으로는 공인된 우수 실험실과의 비교시험이나 숙련도 시험을 통하여 품질관리가 이루어 져야 한다.

본 연구는 중성자방사화분석법을 이용하여 국제원자력기구로부터 제공받은 2종의 도시대기분진시료를 분석하고 각 분석값을 비교시험프로그램에 참가한 세계각국 실험실의 분석값들과 비교하고 또한 설정된 목적 측정값 (Target Value)과의 숙련도 시험을 통하여 현재 수행하고 있는 대기분진시료들의 분석품질관리에 대한 적합성을 평가하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료의 준비

2.1.1. 인증표준물질

중성자방사화분석법의 분진시료분석에 대한 정확도와 정밀도를 비교검증하기 위해 미국표준연구소의 인증표준물질 (Urban Particulate Matter, NIST SRM 1648) 을 추천된 전처리 방법에 따라 105 $^{\circ}\text{C}$ 의 건조오븐에서 2시간 동안 건조시킨 후, 적합한 분석조건에 따라 10 - 200 mg을 칭량하여 미리 세척한 polyethylene

vial에 넣은 후 중성자 조사를 준비하였다

2.1.2. 필터상 대기분진시료의 제조

대기분진시료는 오스트리아의 비엔나 (V시료) 병원의 공조시스템과 체코의 프라하 (P시료)의 터널에서 채집되었다. 채집된 대기분진은 물과 섞어 현탁액 상태로 만든 뒤에 특별히 고안된 장치³⁾를 사용하여 여과지에 부하하여 여과지상 대기분진시료를 만들었다. 사용된 여과지는 Nucleopore Filter (Costar, USA, 47 mm in diameter with 0.4 μm pore size)이며 부하되어 고착된 대기분진의 평균무게는 V시료가 867 μg 이고 P시료는 810 μg 이었다. 본 실험실에는 V-50과 P-50로 명명된 시료가 제공되었다.

2.2 균질도 시험

국제원자력기구는 비교숙련도 시험을 위해 매우 중요한 여과지상 대기분진시료의 균질도를 중성자방사화 분석, 에너지 분산 X-선 형광분석법, 입자유도 분산 X-선 발광분석법 등을 사용하여 알아보았다⁴⁾. V시료에서는 Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V, Zn과 같은 15개의 원소를, P시료에서는 Al, As, Ca, Co, Fe, K, Mn, Pb, Sb, Ti과 같은 10개의 원소에 대해 균질한 것으로 판단하였다. 이들 원소에 대한 목적 측정값은 두 가지 서로 다른 분석을 적용하여 각 분석값이 주어진 불확도 범위내에서 유의하지 않을 경우에 목적측정값과 불확도를 설정하였다.

2.3. 시료의 분석

2.3.1. 시료조사 및 계측

제공된 V-50과 P-50, 여과지상 대기분진시료는 스테인리스 절단기로 4등분하여 각각 3개는 장수명 핵종 분석용으로 나머지 각 1개는 단수명 핵종 분석용으로 중성자 조사를 위해 준비하였다. 준비된 시료는 한국원자력연구소의 하나로 연구용 원자로의 공압이송장치를 사용하여 방사화분석용 (NAA #1) 조사공에 조사하였다. 방사화된 시료는 고순도 게르마늄 검출기와 다채널 파고 분석장치 (EG & G ORTEC, GEM 25185)를 사용하여 감마선을 측정하고 검출된 각 핵종의 방사능을 계산하여 정량분석 하였다. 또한 분석품질관리를 위하여 미국표준

기술원의 인증표준물질 (Urban Particulate Matter, NIST SRM1648) 을 동시에 조사하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

2.3.2. 통계처리 방법

분석값들의 실험실간 비교평가를 위한 통계적 처리를 위하여 AQCS-PC^{5,6}라는 컴퓨터 프로그램을 사용하였다. 이 프로그램은 이상값 (outlier)의 제거를 위하여 Grubb's, Dixon's test, coefficient of Skewness 및 coefficient of Kurtosis와 같은 4가지 방법을 사용하고 있으며 이상값으로 나온 분석값은 통계처리지에 제거된다. 채택된 분석값들에 대한 전체 평균값 및 표준편차를 구하고 실험실의 분석값에 대한 Z-score를 수식 (1)를 사용하여 계산한 후 비교평가 하였다.

$$Z \text{ score} = \frac{Value_{lab} - Value_{overall}}{\sigma_{overall}} \text{-----}(1)$$

$Value_{lab}$: Mean value of laboratory

$Value_{overall}$: Overall mean value of selected laboratories

$\sigma_{overall}$: Overall standard deviation of selected laboratories

속련도 시험에 대한 첫 번째 통계처리 방법으로 목적 측정값과 목적 측정값의 불확도를 적용하여 실험실의 분석값에 대한 Z-score를 수식 (2)를 사용하여 계산하였다⁷. 또한 정확도의 기준을 설정하고 이에 대한 분석값의 신뢰성을 판단하기 위하여는 실험실 분석값에 대한 불확도를 고려한 수식 (3)의 u-test 방법⁸을 사용하였다. 계산된 u-test의 값이 t-통계표의 기준값 보다 크면 실험실의 분석값이 목적 측정값과 유의적인 차이가 있음을 나타낸다. 정밀도 시험을 위하여는 식 (4)가 적용되었다. 즉 식 (4)에 의해 구해진 좌변항의 값이 우변항의 값보다 작거나 같을 때에만 정밀도가 한계 범위 내에 포함되어 신뢰할 수 있음을 의미한다.

$$Z \text{ score} = \frac{Value_{lab} - Value_{target}}{Unc_{target}} \text{-----}(2)$$

$Value_{lab}$: Mean value of laboratory

$Value_{target}$: Target value

Unc_{target} : Target uncertainty

$$U \text{ test} = \frac{|Value_{target} - Value_{Lab}|}{\{(Unc_{target})^2 + (Unc_{Lab})^2\}^{1/2}} \text{---}(3)$$

Unc_{Lab} : Submitted uncertainty of lab.

$$\{(Unc_{target}/Value_{target})^2 + (Unc_{Lab}/Value_{Lab})^2\}^{1/2} \times 100\% \leq (Unc_{target}/0.3)\% \text{-----}(4)$$

3.1 표준시료의 분석결과

미국표준기술원의 인증표준물질 (Urban Particulate Matter, NIST SRM1648)을 3회 측정하여 약30여종의 원소를 분석하였고 이들 중 분진시료의 품질관리에 필요한 20종의 분석결과를 Table 1에 정리하였다. 분석값의 상대오차는 As, Ba, Cl, Cr을 제외하고는 10% 이내의 결과를 나타냈다. 특히 큰 상대오차를 갖는 As의 경우에는 스펙트럼 간섭에 의한 것이고 Ba와 Cl은 적은 분석 시료량에 의한 불균질성에 기인한다고 볼 수 있다. 상대 표준편차도 대부분이 10% 이내의 결과를 보였다.

Table 1. Analytical results of urban particulate matter, NIST SRM 1648 by INAA (Unit : mg/kg)

Element	Nuclide	Certified Value	This work (Mean ±SD)	Relative Error (%)
Al	Al-28	34200±1100	35028±1034	2.4
As	As-76	115±10	85.9±2.3	25.4
Ba	Ba-139	(737)	883±69	20.0
Ca	Ca-49	381800±1300	405000±400	6.1
Ce	Ce-141	(55)	50.7±1.3	7.9
Cl	Cl-38	(4500)	5090±135	13.1
Co	Co-60	(18)	17.98±0.52	0.1
Cr	Cr-51	403±12	459±9	13.9
Cu	Cu-66	609±27	596±63	2.1
Fe	Fe-59	39100±1000	39300±979	0.5
K	K-42	10500±100	9571±1763	8.8
La	La-140	(42)	38.2±0.8	9.0
Mg	Mg-27	(8000)	8442±1204	5.5
Mn	Mn-56	(860)	816±11	5.2
Na	Na-24	4250±20	4245±113	0.1
Sb	Sb-122	(45)	44.2±1.0	1.7
Sc	Sc-46	(7)	6.72±0.21	4.0
Ti	Ti-51	(4000)	4046±175	1.2
V	V-52	140±3	133±4	4.8
Zn	Zn-65	4760±140	4664±126	2.0

3.2 대기분진시료 분석결과 및 평가

3.2.1 실험실간 비교평가 결과

V-50 시료에서는 22개의 원소를, P-50 시료에서는 19개의 원소 분석값과 감마선 계측, 검출효율, 증성자속 변동을 주요 불확도 인자로 하여 합성 불확도를 산출하여 국제원자력 기구에 송부하였다. 이들 중에 V-50시료는 20개의 원소를, P-50시료는 18개의 원소에 대해 정해진 통계처리절차를 통하여 평가된 참여 실험

Table 2. Results of statistical data treatment for the inter-laboratory comparison (Unit : mg/kg)

Element	Vienna(V) sample			Prague(P) sample		
	Overall (Mean± SD)	This Work (Mean ± Unc.)	Accepted Lab. Number	Overall (Mean ± SD)	This Work (Mean ± Unc.)	Accepted Lab. Number
Al	35671±9504	43252±1966	31	40268±10067	42213±1929	29
As	23.43±6.07	31.12±3.05	20	28.73±5.39	34.34±3.12	21
Ba*	699±133	754±83	10	1190±221	1138±99	11
Ca	23839±4155	24411±1362	34	16541±7243	-	40
Ce*	44.45±11.75	52.08±5.49	10	51.60±11.35	68.68±7.08	10
Cl*	1499±939	1780±166	16	1230±773	1858±141	15
Co	14.86±5.23	23.39±2.44	20	18.18±4.68	22.06±2.50	20
Cr	423±139	393±23	40	744±259	783±32	28
Cu	1616±447	1623±146	41	2080±893	2268±166	32
Fe	54404±7265	62288±3193	43	59601±7132	66809±2851	41
K	9896±2001	11290±752	34	12693±1978	13944±1040	32
La*	21.73±3.81	27.46±2.24	12	26.40±3.45	31.22±2.71	11
Mg*	13085±4487	18145±2766	26	5330±1857	-	25
Mn	659±123	707±46	40	754±154	676±44	41
Na*	3472±681	4210±183	14	5715±2085	5786±270	15
Sb	192±40	213±14	24	177±30	189±13	22
Sc*	6.98±0.71	7.93±0.61	17	8.40±1.20	9.57±0.62	19
Ti	2562±873	2868±264	38	3530±670	3309±333	36
V	99.90±20.50	120.2±6.3	22	77.49±25.50	84.29±4.37	20
Zn	1887±812	2420±122	44	2489±1063	3829±187	35

The element with asterisk(*) is classified by homogeneity test as a non-homogeneous one.

실들의 평균값 및 표준편차와 본 실험실의 결과값을 Table 2에 나타내었다. Table 2의 결과값 들 중에서 Ba, Ce, Cl, La, Mg, Na, Sc와 같은 7개의 원소는 균질성이 확인되지 않은 원소들로서 실험실간 비교 결과에서는 균질성이 확인된 원소들의 상대표준편차와 큰 차이가 없었다. Fig. 1에는 각 원소에 대한 Z-score값을 나타내었다. Fig. 1에서 보면 20개 원소의 Z-score값이 ±2 이내에 포함되어 신뢰성이 있는 것으로 판단하였다.

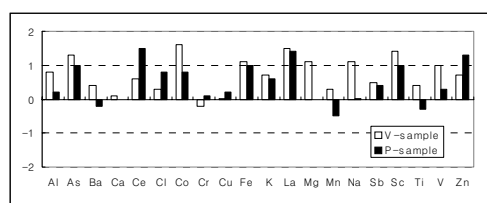


Fig 1. Results of Z-score calculated by the statistical treatment of inter-laboratory data

3.2.2 비교속련도 시험결과

V-50 시료에서는 균질성이 확인된 15개의 원소 중

에서 중성자방사화분석법으로 분석이 용이하지 않은 Ni와 Pb를 제외한 13개의 원소에 대한 비교속련도 시험결과가 통계처리 되었으며 P-50 시료에서는 균질성이 확인된 10개의 원소 중에서 검출되지 않은 Ca, Pb을 제외한 8개의 원소에 대하여 통계처리 되었다. 이에 대한 결과를 Table 3과 4에 나타내었다. Table에서 Z-score는 식 (2)로, U-statistics는 식 (3)에 의하여 계산되었다. 실험실 분석값의 불확도를 고려하지 않은 식 (2)를 적용한 Z-score의 값은 V-50 시료에서는 As, Co 및 Zn가, P-50 시료에서는 Co가 ±2 보다 큰 값을 나타내 만족스럽지 않은 결과를 보였다. 그러나 실험실의 불확도가 고려된 식 (3)에 의해 구해진 U값들은 t-통계표의 값 ($t = 2.8$, 신뢰도 95%, 자유도 5)보다 모두 작아 본 실험실의 분석 결과값이 정확도의 한계값 이내에 모두 포함되어 정확도에 문제가 없는 결과를 보여주고 있다. Table 3과 4의 정확도의 한계값 (Criteria)은 $\{(Unc_{target})^2 + Unc_{Lab}\}^{1/2}$ 에 t-통계표의 값인 2.8을 곱하여 산출되었으며 연구결과값 (This work)은 $|Value_{target} - Value_{Lab}|$ 로서 상대오차를 의미한다. 또한 정밀도의 경우에도 식 (4)를 적용하여 통계 처리

Table 3. Results of proficiency testing for V-50 sample

Element	Target (mg/kg)		This work (mg/kg)		Z-score	U-statistic	Accuracy (mg/kg)		Precision (%)	
	Value	Unc.	Value	Unc.			This work	Criteria	This work	Criteria
Al	39505	5690	43252	1966	0.68	0.62	3747	15532	15.1	48
As	25.56	1.84	31.12	3.05	3.11	1.56	5.56	9.19	12.2	24
Ca	22060	4007	24411	1362	0.59	0.56	2351	10919	19.0	61
Co	14.63	2.62	23.39	2.44	3.33	2.44	8.76	9.25	20.8	60
Cr	486.2	56.9	393	23	-1.60	1.52	93.2	158	13.1	39
Cu	1443	159	1623	146	1.14	0.83	180	557	14.2	37
Fe	50660	6664	62288	3193	1.77	1.57	11628	19065	14.1	44
K	10230	946	11290	752	1.15	0.88	1060	3118	11.4	31
Mn	567	130	707	46	1.08	1.02	141	356	23.9	77
Sb	184	19	213	14	1.42	1.21	28	61	12.3	35
Ti	2601	187	2868	264	1.43	0.82	267	836	11.7	24
V	96.60	15.91	120.2	6.3	1.48	1.38	23.6	44	17.3	55
Zn	1951	176	2420	122	2.68	2.19	469	553	10.4	30

Table 4. Results of proficiency testing for P-50 sample

Element	Target (mg/kg)		This work (mg/kg)		Z-score	U-statistic	Accuracy (mg/kg)		Precision (%)	
	Value	Unc.	Value	Unc.			This work	Criteria	This work	Criteria
Al	46100	2883	42213	1929	-1.34	1.12	3886	8950	7.7	21
As	29.01	3.90	34.34	3.12	1.37	1.07	5.33	12.89	16.2	45
Co	16.15	2.16	22.06	2.50	2.73	1.79	5.91	8.52	17.5	45
Fe	58830	5949	66809	2851	1.36	1.21	7979	17021	11.0	34
K	12640	1688	13944	1040	0.77	0.66	1304	5117	15.3	45
Mn	621	83	676	44	0.67	0.59	55	243	14.9	45
Sb	171.9	16.2	189.8	13.1	1.11	0.86	17.9	53.7	11.7	31
Ti	3486	451	3309	333	-0.39	0.32	176	1447	16.4	43

된 결과에서 모든 원소의 분석값이 한계값 이내에 있음을 알 수 있다. Table 3과 4의 정밀도의 한계값 (Criteria)은 $(Unc_{target}/0.3)\%$ 로 구해진 값이며 연구결과값 (This work)은 $\{(Unc_{target}/Value_{target})^2 + (Unc_{Lab}/Value_{Lab})^2\}^{1/2} \times 100\%$ 로 계산된 불확도를 의미한다. 이상과 같은 속련도 시험의 결과로 볼 때 최소한 13개의 원소에 대한 대기분진의 분석값에 대한 품질관리가 문제없이 수행되었음이 입증되었다.

4. 결 론

대기분진시료분석의 품질관리를 위한 실험실간 비교 및 비교속련도 시험 결과로부터 본 실험실의 분석값에 대한 신뢰도를 확인하였다. 최근에는 분석실험실에서의 품질보증 및 관리에 대한 중요성은 날이 강조되고 있다. 특히 품질관리를 위한 방법으로는 여러 가지가 활용될 수 있으며 그 중 가장 객관적인 방법

이 비교속련도 시험이라 할 수 있다. 따라서 지속적인 신뢰성 있는 분석품질관리를 위하여 주기적으로 비교속련도 시험에 참여하여 실험실의 수행능력을 평가받을 필요가 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 중장기사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. EPA, "EPA Standard Methods for APM Analysis Based on Nuclear Methods", Environmental Protection Agency, June, 1999.
2. IAEA "Quality Control Study NAT-7 for the Determination of Trace and Minor Elements in Dust

- Artificially Loaded on Air Filters", Feb., 2002.
3. Yong Sam Chung, Jong Hwa Moon, Sun Ha Kim, Kwang Won Park, Sang Hoon Kang, *Analytical Science and Technology*, **13**(2), 179-188(2000).
 4. J. Kucera, B. Smodis, K. Burns, P. De Regge, M. Campbell, V. Havranek, M. Markarewicz, A. Toerwenyi, L. Zeiller, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 229-233(2000).
 5. Z. Szopa, J. Jaszczuk, R. Dybczynski, *Nukleonika*, **41**(4), 117-127(1996).
 6. Z. Szopa, R. Dybczynski, *Second Central European Conference on Reference Materials-CERM'96, Proceedings*, Liptovsky Jan, Slovakia, 72-76(1996).
 7. M. Thompson, R. Wood, *Pure & Appli. Chem.*, **65**(9), 2123-2144(1993).
 8. C. J. Brooks, I. G. Betteley, S. M. Loxton, "Fundamentals of Mathematics and Statistics", Wiley, 1979.

