

중성자방사화분석을 이용한 퇴적물의 정량 및 비교연구 Intercomparison and Determination of Sediment by Instrumental Neutron Activation Analysis

정용삼(Yong - Sam Chung) · 문중화(Jong - Hwa Moon) · 정영주(Young - Ju Chung) ·
박용준(Yong - Joon Park) · 이길용(Kil - Yong Lee)* · 윤윤열(Yoon - Yeol Yoon)* ·
이수형(Soo - Hyung Lee)** · 김경태(Kyung - Tae Kim)**

요 약 : 환경의 오염 및 보존에 대한 연구에 적용하기 위한 원소의 조성이 다른 퇴적물 시료중의 33종의 원소농도를 중성자방사화분석을 이용하여 정량하였다. 분석법의 검증과 평가를 위해 3종의 표준물질(NIST SRM 2종과 NRCC CRM 1종)을 선정하여 분석의 정밀도 및 정확도를 측정하고 보증값과 비교함으로써 분석 절차를 평가하였고, 최적의 분석조건을 조사함으로써 실제 시료에 적용하기 위한 분석절차를 확립하였다. 시료의 중성자 조사는 한국원자력연구소의 연구용원자로(TRIGA MARK-III & HANARO, neutron flux, 1.3×10^{13} n/cm² · s)를 이용하였다. 추가로, 앞에서 정해진 분석절차에 따른 퇴적물 분석의 정확성 및 신뢰도를 확인하기 위해 두 가지 IAEA의 퇴적물 시료를 분석하여 Al, As, Co, Cr, Fe, Sb, Zn 등의 함량값을 XRF, ICP-MS, AAS에 의한 분석결과와 상호비교하였으며, 비교적 잘 일치하였다.

Abstract : For the application of study on pollution and conservation of environment, determination of 33 elemental concentrations in different sediment samples were carried out using instrumental neutron activation analysis (INAA). For verification and evaluation of the analytical method, three standard reference materials (two NIST SRMs and one NRCC CRM) were chosen and the accuracy and precision of the analysis were estimated by comparison to the certified values. Under the optimum condition, the analytical procedure to apply a practical sample was estimated. Neutron irradiation of sample was done at the irradiation facilities (neutron flux, 1.3×10^{13} n/cm² · s) of the TRIGA Mark-III and HANARO research reactor in the Korea Atomic Energy Research Institute. In addition, analysis of two IAEA's sediment was performed according to the pre-established analytical method. The analytical results of elements such as Al, As, Co, Cr, Fe, Sb and Zn by INAA were intercompared with those of WD-XRF, ICP-MS and AAS, and are relatively agreed with each other.

서 론

최근의 급속한 산업화와 도시인구 집중화로 파생되는 부산물로 인한 환경오염이 급격히 심화되고 있다. 따라서 이에 대한 인식과 규제가 증가하고 쾌적한 주변환경에 대한 관심이 높아짐에 따라 여러가지 환경시료 '대기, 물, 토양, 생물 등'에 대한 분석을 통하여 오염도 및 위해도의 수준을 파악하고 오염원을 규명하여 이를 통제할 수 있는 방법의 개발을 위한 노력이 뒤따르고 있다. 현재 여러 가지 환경보전관리를 위한 대책중 중금속 및 유해원소의 일상적인 표준 분석법의 확립은 시급하고 중요한 일이며, 환경연구를 위한 필수적인 첫 단계라 아니할 수 없다. 이를 위해 중요한 환경시료중의 하나인 퇴적물에 대한 중성자방사화분석

을 이용한 미량원소 분석법을 확립함으로써 실시료의 분석을 통한 오염원의 추적 및 이동경로 등의 규명에 적용할 수 있을 것이다. Cortes Toro 등(1990)에 의해 보고된 데이터에 따르면 퇴적물은 지역의 특징적인 환경조건에 따라 많은 원소들의 농도분포가 넓은 범위에 걸쳐 변화를 나타내고 있다. 그러므로 퇴적물중의 미량성분 원소의 분석에 의해 산업 폐기물, 생활 오수, 제철소 등과 같은 오염원을 규명하고 조절에 이용할 수 있으며, 이를 위해서는 특정 지역의 정기적인 관측이 필요하다. 퇴적물의 분석을 위해 현재 다양한 화학적인 기기분석법을 사용하고 있으나 미량원소의 경우 화학적 전처리과정중의 손실이나 오염을 완전히 배제할 수 없으므로 비파괴 동시 다원소 분석의 장점과 고감도($10^{-3} \sim 10^{-7}$ µg)를 갖고 있는 기기 열중성자 방사화분석을 이용하면 신뢰도 있는 데이터를 구축할 수 있다. 퇴적물 시료에 대한 방사화분석의 표준화된 분석절차를 확립하고 신뢰도 있는 데이터의 구축을 위해 NIST(National Institute of Standard and Technology) SRM 2종과 NRCC(National Research Council Canada) CRM 1종에 대해 비파괴 열중성자방사화분석을 수행

한국원자력연구소(Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea)

*한국지질연구소(Korea Institute of Geology, Mining and Materials, P. O.Box 111, Yusong, Taejeon, 305-350, Korea)

**한국해양연구소(Korea Ocean Research & Development Institute, Ansan P.O.Box 29, Seoul 425-600, Korea)

하였다. 또한 환경시료에 대한 핵분석기술(Nuclear Analytical Techniques)의 확립을 위한 상호 데이터 비교를 하기위해 IAEA의 AQCS (Analytical Quality Control Service) Program의 일환으로 IAEA에서 제공한 Sed-1(Baltic Sea Sediment)과 Sed-2(New-York Harbor Sediment)시료를 NRCC CRM을 비교체로 사용하여 비교분석하고 ICP-MS, AAS, WD-XRF에 의해 분석한 데이터와 상호 비교하여 본 분석법의 신뢰도를 구축하기 위한 데이터로 이용하였다.

실 험

시료준비

NIST의 SRM(Standard Reference Material)인 Buffalo River Sediment(NIST SRM 2704), Estuarine Sediment(NIST SRM 1646)와 NRCC CRM인 Marine Sediment(BCSS-1)를 각 표준물질의 추천된 전처리 방식에 의해 105°C Dry oven 속에서 8시간 동안 건조 시킨후 분석조건에 따라 10~500 mg을 칭량하여 미리 세척한 1 ml의 polyethylene vial에 넣고 가열밀봉하였다. IAEA의 시료도 위의 경우와 동일한 방법으로 준비하였다.

시료 조사

분석시료의 방사화를 위하여 한국원자력연구소의 연구용원자로인 TRIGA MARK III의 RSR(Rotary Specimen Rack, $\Phi_{th}=3.0 \times 10^{12}$ n/cm²·sec)과 PTS(Pneumatic Transfer System, $\Phi_{th}=1.2 \times 10^{13}$ n/cm²·sec) 및 HANARO의 PTS($\Phi_{th}=1.0 \times 10^{13}$ n/cm²·sec) 조사시설을 이용하였다. 비교법에 의한 IAEA Sediment의 분석을 위하여 표준물질인 BCSS-1를 동시에, 동일한 기하학적 조건에서 조사하여 조사시간동안의 중성자속의 변화 등에 영향을 받지 않게 하여 분석오차를 최소화시켰으며, 정확한 중성자속을 측정하기 위하여 activation wire(Au, Cu, Mn, Fe: Reactor Exp. 회사의 순도 99.99%)를 사용하였다.

방사능 계측

조사된 시료의 특정 방사성 핵종으로부터 방출되는 특성 감마선을 반감기에 따라 일정시간 계측하여 각 원소의 방사능을 측정하였다. 방사능 계측에 사용한 고순도의 게르마늄 반도체 검출기는 EG&G ORTEC사 제품(GEM 25190p)으로서 25% relative efficiency, ⁶⁰Co의 1332 keV에서 1.9 keV FWHM 및 Peak to Compton ratio가 45:1이며, 10 cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연 방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화 하였고, 데이터 수집 및 해석을 위한 16K-Multichannel Analyzer(MCB 919, EG&G ORTEC)와 personal computer에 연결하였다. 또한 에너지 및 검출효율을 교정해주기 위해 NIST로부터 보증 받은 NEN사의 디스크형 표준복합선원을 사용하였다. 계측시간동안의 통계적 오차를 줄이기 위해 불감시간은 총계측시간의 5% 이하로 유지하였으며 감쇠 및 pile-up의 보정은 MCB(Multi-Channel Buffer)와 주증폭기에서 자동적으로 수행되도록 구성하였다. 방사능 계측을 위한 일반적인 시료의 조사시간(Ti), 냉각시간(Td) 및 계측시간(Tc)은 다음과 같다; 단반감기 핵종:Ti=

2~5분, Td=10~20분, Tc=300~600초, 중반감기 핵종:Ti=10시간, Td=5~10일, Tc=1~2시간, 장반감기 핵종:Ti=10시간, Td=15~30일, Tc=1~2시간.

상기의 조건은 시료에 따른 각 원소의 함량조성 및 중성자속에 따라 변화될 수 있으므로 예비실험을 행하여 최적의 조건을 결정하였다.

데이터 처리

계측된 데이터로부터 원소의 농도를 계산하기 위하여 Fortran으로 작성한 중성자방사화분석용 계산프로그램을 사용하였다. 즉 기본 방사능 생성식을 이용하여 계측 데이터에 의해 얻어진 각 원소의 계측방사능, 계측효율 및 조사시간 등의 조건을 정해주면 각 핵종의 핵데이터[2,3]를 사용하여 각 원소의 농도, 계측오차 및 정량분석 한계값을 계산할 수 있다. 특성피이크의 계측 방사능은 Covell법(Covell, 1959)에 의해 감마선 스펙트럼 상에 나타나는 총피이크 면적에서 백그라운드 면적을 감한 실제 피이크 면적에 의해 계산할 수 있다. 계측된 피이크의 통계적오차는 오차의 파급(error propagation)에 따라 계산되었으며, $\{gross\ area + (background\ error)^2\}^{1/2}$ 의 값을 알짜피이크면적으로 나누어준 값이다. 또한 정량분석 한계값의 계산은 Currie(1968)의 정의에 따라 핵데이터, 중성자속, 계측효율 및 통계오차 등에 의해 기인하는 계통오차와 무작위오차에 의한 불확실도의 허용범위가 10% 이내일 때 아래의 식을 사용하였다.

$$Detection\ Limit\ of\ Quantification = (K_Q^2/2)[1 + \{1 + (8B/K_Q^2)\}^{1/2}]$$

위의 식에서 B는 백그라운드 계측수, K_Q는 100을 허용하는 불확실도 %로 나누어 준 값이다. 즉 10% 불확실도일 경우 K_Q의 값은 10이 된다.

비교분석법

ICP-MS 및 AAS : 건조된 분말시료 약 0.2 g을 100 ml PFA 테프론 비이커에 넣고 Teflon distilled HF 6 ml, Teflon distilled HNO₃ 3 ml를 가하여 두시간 이상 실온에 둔 다음 HClO₄ 2 ml를 가한 후 테프론 뚜껑을 덮고 가열판에서 150°C로 가열하여 완전히 증발건고시켰다. 이때 시료는 흰색 또는 옅은 노란색을 나타내게 되며, 그렇지 않은 시료에 대해서는 위 과정을 한번 더 반복하여 시료를 완전히 용해시켰다. 여기에 1% HNO₃를 가해 비이커내의 잔사를 녹여 10 ml로 맞추었다(Windom *et al*, 1989). 이 용액을 1% HNO₃로 적당히 희석하여 ICP-MS(VG PQ II*)로 측정하였으며, Fe는 불꽃원자흡광기(Varian Spectra AA-20)를 이용하여 측정하였다.

WD-XRF : 분석에 사용된 표준물질은 NIST의 SRM과 NRCC CRM을 사용하였다. 분말 시료는 입도에 따른 효과를 없애기 위하여 100~200 mesh 사이의 크기로 분쇄하여 사용하였다. 펠렛은 분말시료에 소량의 액체 결합제(liquid binder)를 1~2방울 가하고 잘 분쇄한 다음 10톤의 압력을 약 3분간 가하여 만들었다. X-선관은 최대 3 kW의 출력을 낼 수 있는 Rh target을 사용하였다. 분석에 이용된 회절결정은 LiF 110, LiF 100, FET, OVO-55, OVO-160을 사용하였으며 검출기는 scintillation 검출기와 flow 검출기를 동시에 사용하였다. 기기의

Table 1. Optimum condition for the analysis of sediment SRM samples

Irradiation facility	Neutron flux (n/cm ² · sec)	Sample weight	Irradiation time	Cooling time	Counting time	Elements detected
PTS	1~3×10 ¹³	8~14 mg	2 min.	20 min.	300 sec	Al, Ba, Br, Ca, Cl, Cu, Dy, I, K, Mg, Mn, Na, Ti, V
RSR	2.5~3.9×10 ¹²	400~700 mg	10 hr.	5~10 da.	2000 sec	As, Ba, Br, Hf, Cr, Ce, Eu, U, La, Lu Sc, Sm, Yb, Th, Tb
RSR	2.5~3.9×10 ¹²	400~700 mg	10 hr.	14~30 da.	4000 sec	Fe, Ba, Cr, Co, Sb, Zn, Ce, Cs, Eu, Rb, Se, Nd, Tb, Ta, Yb

내부온도는 사용된 회절결정의 팽창에 영향을 주기 때문에 중요하며 특히 flow 검출기를 사용할 때 더욱 중요하다. 따라서 기기 내부의 온도를 25°C로 고정시켰으며, 기기 외부의 온도도 냉온방기를 사용하여 25°C를 유지하였다.

결과 및 고찰

최적 분석조건의 결정

퇴적물시료중에 존재하는 성분원소의 함량을 구하기 위해서는 성분원소의 조성이 유사한 표준물질을 사용하여 적정한 조사, 냉각 및 계측시간 등의 최적의 분석조건을 설정하고 이를 본 실험에 적용, 표준질차를 작성하므로써 중성자방사화분석법을 확립할 수 있다. 조사시간의 결정은 방사화분석용 조사공의 중성자속이 알려져 있고, 표준물질중의 성분원소의 보증된 함량값이 있으므로 핵데이터를 이용하여 시료의 양에 따른 각 원소의 예상 초기방사능과 주어진 시료의 전체 예상 방사능으로부터 일정 냉각시간후의 방사능 및 불감시간도 개괄적으로 예측할 수 있다. 또한 각 핵종의 특성 감마선 에너지에 대한 계측 효율과 반감기를 알고 있으므로 위와 같은 조건을 고려하면 계측시의 분석핵종에 대한 실제의 계측수도 예측할 수 있다. 이상과 같은 이론적인 분석조건을 설정한 후 각 원소의 정성 및 정량검출의 가능성을 판단하여 조사시간, 시료의 양 및 냉각시간 등에 대한 최종결정을 하여 실험을 행하게 된다. Table 1에는 예비실험을 통하여 냉각 및 계측시간에 따른 각 핵종의 피이크에 대한 실제의 계측수와 백그라운드 계측수를 고려하여 정한 분석조건과 검출원소를 나타내었다.

표준물질의 분석결과

각 표준물질에 대해 적어도 5개 이상의 시료를 취하여 각각의 분석값을 통계적으로 처리하여 평균값, 표준편차, 상대표준편차, 상대오차 및 개별분석값의 범위로 표시하였다. 표준물질중의 성분원소에 대한 보증값이 있는 원소는 본 분석법의 정밀도와 정확도를 정량적으로 비교할 수 있으나 참고값인 원소는 정성적으로 비교할 수밖에 없었으며 보증값과 참고값이 없는 원소에 대해서는 정밀도만을 확인할 수 밖에 없었다. 일반적으로 95%의 신뢰도를 갖기위한 평균분석값은 정규분포인 경우 보증값에서 ±2σ의 범위안에 있어야 한다.

Estuarine Sediment(NIST SRM 1646)의 분석 : 30종의 원소를 정량분석하였고 이에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. 분석한 30종의 원소중에 보증값을 갖고있는 원소는 Al, As,

Ca, Co, Cr, Fe, Mn, V 및 Zn과 같이 9개 원소이고 참고값을 갖는 원소는 Ce, Cs, Eu, K, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Th, Ti와 같이 11개 원소이다. 이들 원소중 Al, Ca, Fe, K, Na, Ti, As, Cr, Co, Sb, Mn, V, Ce, Cs, Rb, Sc 및 Th의 분석평균값의 상대오차는 10% 내외를 보이고 있으며 Zn, Eu, Se은 큰 편차를 보이고 있다. 이와 같은 결과값들의 보증값에 대한 계통오차를 알아보기 위하여 95%의 신뢰도를 정해 t-test [$t = (\mu - X_{\text{average}}) / (s/\sqrt{n})$] -이론적인 값은 신뢰도 95%, 자유도 4, 양측검정인 경우 $t = \pm 2.776$ (Miller and Miller, 1988) -를 수행하여 보면 As, Ca, Co,

Table 2. Analytical results of estuarine sediment, NIST SRM 1646

Element	Nuclide	Exp. Value (ppm)		Certi. Value ^a (ppm)	Rel. Error (%)	t-test Value
		Range	Mean ± R.S.D			
Al	Al-28	55150-60490	57446±2159	62500±2000	8.1	5.23
As	As-76	8.66-13.5	10.50±1.99	11.6±1.3	9.7	1.26
Ba	Ba-131	470-597	513±43.5			
Br	Br-82	110-140	129±9.1			
Ca	Ca-49	7459-8762	8055±485	8300±300	2.9	1.13
Ce	Ce-141	65.0-77.0	70.3±3.6	(80)	12.2	6.03
Co	Co-60	9.07-10.7	9.94±0.49	10.5±1.3	5.3	2.52
Cr	Cr-51	70.8-85.8	77.7±4.4	76±3	2.2	0.87
Cs	Cs-134	3.86-4.56	4.23±0.1.24	(3.7)	12.2	5.05
Dy	Dy-165	5.35-6.87	5.91±0.52			
Eu	Eu-152	0.82-0.99	0.87±0.04	(1.5)	41.93	30.98
Fe	Fe-59	29080-34590	32294±1676	33550±1000	3.7	1.68
Hf	Hf-181	10.9-13.2	12.0±0.61			
I	I-128	67.1-77.2	71.6±3.9			
K	K-42	12470-15010	13762±823	(14000)	1.7	0.65
La	La-140	35.5-40.8	37.6±1.3			
Mn	Mn-56	355-426	380±25	375±20	1.6	0.53
Na	Na-24	16190-19530	17629±999	(20000)	11.9	5.31
Nd	Nd-147	31.8-43.8	38.1±4			
Rb	Rb-86	83.3-113	93.2±8.9	(87)	7.1	1.56
Sb	Sb-122	0.35-0.48	0.43±0.04	(0.4)	6.7	1.38
Sc	Sc-46	9.49-10.8	10.2±0.4	(10.8)	5.8	3.34
Se	Se-75	1.26-2.10	1.74±0.25	(0.6)	190.0	10.30
Ta	Ta-182	1.03-1.59	1.22±0.15			
Th	Pa-233	9.05-11.6	10.9±0.7	(10)		2.84
Ti	Ti-51	5090-5804	5446±330	(5100)	9.1	2.35
U	Np-239	4.34-6.39	5.48±0.80		6.8	
V	V-52	88.5-108	97.0±7.8	94±1		0.87
Yb	Yb-169	2.27-2.71	2.42±0.13		3.2	
Zn	Zn-65	90.6-113	98.9±7.1	138±6		12.37

a) The values in the parenthesis are reference values.

Cr, Fe, K, Mn, Rb, Sb, 및 V과 같은 원소들은 허용가능한 계통 오차를 보여주고 있으므로 직접법을 적용할 수 있으며 나머지 10개 원소는 핵적 또는 분광학적 간섭에 의해 발생가능한 보정 인자를 적용하거나 비교법을 사용하여야 함을 알 수 있었다. 또한 20개 원소의 상대표준편차는 10% 이내의 값들을 보여 정밀한 분석이 이루어졌음을 나타냈다.

Buffalo River Sediment(NIST SRM 2704)의 분석 : 32종의 원소를 정량분석하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 보증값을 갖는 분석원소는 Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mn, Na, Sb, Se, Ti, V, Zn과 같이 15개의 원소이며 참고값을 가진 원소는 Br, Ce, Cs, Dy, Eu, Hf, La, Lu, Rb, Sc, Sm, Th, U, Yb과 같이 14개이다. 분석원소에 대한 t-test를 수행하였으며 Ba, Br, Co, Cr, Dy, Fe, K, Na, Rb, Sc, Ti, U, Yb과 같이 13개 원소는 허용가능한 계통오차를 나타내고 있다. Se, Ta, Tb, Ti, U를 제외하고 10% 이내의 상대표준편차를 나타냈다.

Marine Sediment(NRCC CRM, BCSS-1)의 분석 : 33종의

원소를 정량분석하였고, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Al, As, Ca, Cl, Co, Cr, Fe, K, Na, Sb, Ti, V, Zn과 같은 13개의 원소가 보증값을 갖고 있으며, Cs, Se은 참고값을 갖고 있다. t-test를 수행하여 본 결과 As, Ca, Co, Cr, K, Sb, Ti, V과 같은 8개 원소들은 허용가능한 계통오차를 나타내었다. As, Ba, Se, Tb, U, V, Yb을 제외하고 10%이내의 상대표준편차를 나타냈다.

상기의 3종 표준물질의 원소별 함량을 보면 Al, Na, Fe, K, Ca와 같은 원소가 %단위를 보여주고 있으며, Ti, Zn, Ba, Mn는 수백에서 수천 ppm, V, Rb, Cr, Ce은 100 ppm 근처, 나머지 원소들은 ppm 단위를 보여주고 있다. 이상과 같은 함량을 가진 표준물질에 대한 원소분석을 통해 실제시료에 중성자방사화분석의 직접법을 사용하여 분석가능한 원소는 일련의 t-test를 통해 확인할수 있으며, 신뢰도를 벗어난 나머지 원소들은 비교법을 적용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 또한 각 원소들에 대한 상대표준편차가 10% 이내로 나타나 정밀한 분석이 이루어

Table 3. Analytical results of Buffalo River Sediment, NIST SRM 2704

Element	Nuclide	Exp. Value (ppm)		Certi. Value ^{a)} (ppm)	Rel. Error (%)	t-test Value
		Range	Mean ± R.S.D			
Al	Al-28	56380-61490	58403±2073	61100±1600	4.4	2.91
As	As-76	16.2-23.1	19.2±2.20	23.4±0.8	18.0	4.38
Ba	Ba-131	363-485	432±40	414±12	4.3	0.98
Br	Br-82	6.06-9.17	7.49±0.90	(7)	7.0	1.22
Ca	Ca-49	25950-28840	27810±1318	26000±30	7.0	3.07
Ce	Ce-141	48.8-68.6	60.2±5.4	(72)	16.4	4.88
Co	Co-60	13.5-15.2	14.0±0.5	14.0±0.6	0.03	0.02
Cr	Cr-51	120-146	136±8.7	135±5	1.1	0.36
Cs	Cs-134	6.30-7.61	7.03±0.40	(6)	17.1	5.72
Dy	Dy-165	5.78-6.66	6.26±0.32	(6)	4.5	1.86
Eu	Eu-152	0.80-0.91	0.84±0.04	(1.3)	35.4	25.70
Fe	Fe-59	38650-43550	41119±1731	41100±1000	0.05	0.02
Hf	Hf-181	7.60-9.46	8.74±0.53	(8)	9.2	3.12
K	K-42	17050-21080	19073±1522	20000±400	4.6	1.36
La	La-140	30.3-35.6	32.9±1.7	(29)	13.4	4.97
Lu	Lu-177	0.654-0.830	0.724±0.066	(0.6)	20.8	4.22
Mn	Mn-56	628-651	641±10	555±19	15.58	19.25
Na	Na-24	4710-5864	5421±331	5470±140	0.9	0.33
Nd	Nd-147	28.8-35.5	31.8±2.0			
Rb	Rb-86	96-115	104±6	(100)	4.2	1.49
Sb	Sb-122	3.60-4.80	4.36±0.34	3.79±0.15	15.1	3.64
Sc	Sc-46	10.6-12.5	11.5±0.5	(12)	4.5	2.30
Se	Se-75	1.87-2.94	2.39±0.36	1.12±0.05	110.54	7.81
Sm	Sm-153	6.59-7.83	7.38±0.36	(6.7)	10.1	4.19
Ta	Ta-182	0.84-1.29	1.07±0.14			
Tb	Tb-160	0.77-1.27	1.03±0.16			
Th	Pa-233	8.73-11.9	10.4±0.9	(9.2)	12.7	2.88
Ti	Ti-51	3940-5576	4752±668	4570±180	4.0	0.61
U	Np-239	2.93-4.93	3.61±0.69	(3.13)	15.3	1.56
V	V-52	105-109	107±1.8	95.0±4.0	12.5	15.17
Yb	Yb-169	2.33-3.00	2.66±0.22	(2.8)	5.2	1.49
Zn	Zn-65	349-408	375±18	438±12	14.3	7.17

a) The values in the parenthesis are reference values.

Table 4. Analytical results of marine sediment, NRCC CRM BCSS-1

Element	Nuclide	Exp. Value (ppm)		Certi. Value ^{a)} (ppm)	Rel. Error (%)	t-test Value
		Range	Mean ± R.S.D			
Al	Al-28	57700-61490	60114±1514	62610±2200	4.0	3.7
As	As-76	7.30-16.8	12.33±3.04	11.1±1.4	11.1	0.91
Ba	Ba-131	330-486	409±51			
Br	Br-82	92.0-117	104±9			
Ca	Ca-49	4577-5858	5462±468	5430±530	0.6	0.15
Ce	Ce-141	48.0-62.5	54.5±3.6			
Cl	Cl-38	11560-13100	12392±539	11200±500	10.6	4.95
Co	Co-60	10.6-12.8	11.7±0.6	11.4±2.1	2.3	0.93
Cr	Cr-51	107-135	126±8	123±14	2.3	0.79
Cs	Cs-134	3.75-5.19	4.38±0.47	(4)	9.4	1.78
Dy	Dy-165	4.07-5.11	4.58±0.37			
Eu	Eu-152	0.65-0.83	0.74±0.06			
Fe	Fe-59	31580-33740	32658±885	32658±885	10.6	9.84
Hf	Hf-181	6.13-7.22	6.66±0.28			
I	I-128	93.4-118	110±9			
K	K-42	16110-19550	18504±1260	18504±1260	2.7	0.87
La	La-140	29.8-35.2	32.4±1.8			
Na	Na-24	19770-20270	19868±342	20981±1620	5.3	7.28
Nd	Nd-147	30.4-35.1	32.5±1.7			
Rb	Rb-86	78.8-98.5	89.5±6.7			
Sb	Sb-122	0.55-0.76	0.65±0.06	0.59±0.06	10.7	2.32
Sc	Sc-46	10.1-12.2	11.0±0.6			
Se	Se-75	1.25-2.80	1.74±0.52	(0.43)		5.67
Sm	Sm-153	6.47-7.41	7.02±0.31			
Ta	Ta-182	0.80-1.07	0.95±0.09			
Tb	Tb-160	0.75-1.16	0.97±0.15			
Th	Pa-233	7.64-9.72	8.79±0.61			
Ti	Ti-51	3794-4975	4379±413	4400±14	0.5	0.11
U	Np-239	3.96-6.29	5.05±0.89			
V	V-52	76.4-104.3	91.4±11.5	93.4±4.9	2.2	0.4
Yb	Yb-169	1.62-2.36	2.02±0.24			
Zn	Zn-65	71.9-91.0	82.7±5.5	119±12	30.5	14.76
Zr	Zr-95	239-305	279±23			

a) The values in the parenthesis are reference values.

졌음을 알 수 있었으며, Zn의 상대오차가 크게 나타난 것은 ⁶⁵Zn의 1115.5 keV에 대한 ⁴⁶Sc(1120.3 keV)와 ¹⁵²Eu(1112.3 keV)의 간섭에 의해 피크 면적이 실제보다 작게 계산되어 나타난 것으로 판단된다. Se의 경우에는 핵적특성에 따른 낮은 검출감도로 부터 기인된 낮은 계측수의 통계적인 불확실성에 의한 것으로 판단할 수 있으며, 열외중성자방사화분석을 적용할 경우 검출감도를 향상시킬수 있어 더 정확한 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

IAEA Sediment의 분석 및 비교

국제 공동분석연구로 IAEA로부터 입수한 두가지의 실제시료를 동일한 방법으로 분석하였고, Al, As, Co, Cr, Fe, Sb, Zn과 같은 7가지 원소에 대하여 ICP-MS, AAS 및 WD-XRF의 분석결과와 상호비교하였다. 분석결과를 Table 5, 6에 나타내었으며, 분석법간 평균함량값이 비교적 잘 일치하고 있음을 보였다. 분석감도가 낮은 Cd, Ni 및 검출할 수 없는 Pb는 ICP-MS나 WD-XRF를 이용하여 정량가능함을 보였다. 본 분석법에 의한 As, Co, Sb과 같은 함량값이 낮은(수십 ppm 이하) 원소의 분석값은 ICP-MS, AAS의 분석값과 잘 일치하였으며, 함량값이 높은(수백 ppm~수 %) Al, Fe, Zn의 분석값은 WD-XRF 및

Table 5. Data intercomparison of IAEA's sediment (SED-1)

Element	Experimental Data, SED-1 (ppm)			
	INAA-1	INAA-2	XRF	ICP-MS/AAS
Al	69240±3260		63640±2246	77130±950
As	48.9±1.6	25.2±0.2	20.3±0.05	47.5±1.9
Cd			0.205±0.05	0.283±0.005
Co	21.1±0.9	17.0±0.2		22.1±0.6
Cr	98.3±3.5	93.2±2.1	105±1	107±6
Cu			51.2±0.6	49.2±0.85
Fe	72670±1340	53500±1300	70160±49	63630±1290
Ni			53.9±1.12	50.0±1.5
Pb			125±2	55.8±0.85
Sb	1.35±0.12	0.82±0.08		1.24±0.05
Sn				5.53±0.14
Zn	242±28	181±4	206±1	227±7

Table 6. Data intercomparison of IAEA's sediment (SED-2)

Element	Experimental Data, SED-1 (ppm)			
	INAA-1	INAA-2	XRF	ICP-MS/AAS
Al	48900±2150		56800±1601	52470±900
As	17.8±0.4	9.3±0.9	37.1±0.1	15.7±1.1
Cd			1.49±0.03	9.10±0.09
Co	13.0±0.3	10.9±0.5		13.9±0.5
Cr	260±14	260±7	276±1	241±12
Cu			462±0.4	411±4
Fe	38716±697	31500±1300	36500±0.0	33000±1400
Ni			84.4±1.0	77.0±3.4
Pb			335±2	305±36
Sb	4.28±0.33	2.8±0.3		5.24±0.07
Sn				42.8±1.5
Zn	657±6	500±9	716±1.2	712±4

Table 7. Evaluation of analytical results of IAEA's sediments between methods

Determinant	SED-1				Score*
	INAA-1		Overall		
	Mean	Standard Deviation	Mean	Standard Deviation	
Al	6.92E+04	3.3E+03	7.00E+04	5.5E+03	0
As	4.89E+01	1.6E+00	3.55E+01	1.3E+01	1
Co	2.11E+01	9.0E-01	2.01E+01	2.2E+00	0
Cr	9.83E+01	3.5E+00	1.01E+02	5.4E+00	0
Fe	7.27E+04	1.3E+03	6.50E+04	7.4E+03	1
Sb	1.35E+00	1.2E-01	1.14E+00	2.3E-01	1
Zn	2.42E+02	2.8E+00	2.14E+02	2.3E+01	1
Determinant	SED-2				Score*
	INAA-1		Overall		
	Mean	Standard Deviation	Mean	Standard Deviation	
Al	4.89E+04	2.2E+03	5.27E+04	3.2E+03	-1
As	1.78E+01	4.0E-01	2.00E+01	1.0E+01	0
Co	1.30E+01	3.0E-01	1.26E+01	1.3E+00	0
Cr	2.60E+02	1.4E+00	2.59E+02	1.2E+01	0
Fe	3.87E+04	7.0E+02	3.49E+04	2.8E+03	1
Sb	4.28E+00	3.3E-01	4.11E+00	1.0E+00	0
Zn	6.57E+02	6.0E+00	6.46E+02	8.7E+01	0

*Score:(Laboratory Mean-Overall Mean)/Overall Standard Deviation

ICP-MS의 분석결과와 비교적 잘 일치하였다.

중성자방사화분석법으로 분석한 7개 원소에 대해서 실험실 1과 다른 실험실의 분석결과와의 신뢰도를 비교 평가하기 위하여 IAEA의 data intercomparison study에서 사용하고 있는 간단한 방법으로 통계처리를 하였고 그 결과를 Table 7에 나타냈다. 비교건수, n이 적기는 하지만 분석원소의 평가성적은 0과 1 범위내에 들어왔다. 따라서 본 방사화분석 결과는 신뢰성이 높은 것으로 간주할수 있으며, 퇴적물시료의 일상 분석법으로 이 용가능함을 확인할수 있었다.

결 론

환경시료중의 하나인 퇴적물에 대한 중성자방사화분석의 적용 및 이의 표준절차를 확립하기위해 3종의 표준물질에 대한 분석을 수행하여 적절한 조건에서 30여종의 미량성분 원소를 분석하였고, 각 시료마다 10여종의 원소에 대하여는 간섭없이 직접법에 의한 일상분석이 가능함을 알 수 있었다. IAEA 시료를 이용한 7가지원소에 대한 공동분석 비교결과는 비교적 잘 일치하였고 분석법의 정확도를 평가할 수 있었다. 기타 원소의 분석은 간섭사항의 제거 또는 ko 인자와 같은 보정인자의 사용이나 비교체법을 이용할 경우 더 정확한 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 앞으로 조사위치에 따른 중성자속 비와 같은 원자로의 특성에 의존하는 간섭사항을 조사하고, 감마선 스펙트럼상에서 피크중첩에 의한 spectral interference 및 부핵반응에 의한 isotopic interference 등을 보정하여 정확한 표준 분석 절차를 확립하여 보고하고자 한다.

참고문헌

- Cortes Toro, E., Parr, R. M., Clements, S. A., 1990, Biological and environmental reference materials for trace elements, nuclides and organic microcontaminants, IAEA/RL/128 (Rev. 1), IAEA, Vienna.
- Covell, D. F., 1959, Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak, *Anal. Chem.*, 31(11) p. 1758-1790.
- Currie, L. A., 1968, Limits for qualitative detection and quantitative determination, *Anal. Chem.*, 40(3) p. 586-593.
- Erdtmann, G., 1976, *Neutron Activation Tables*, Vol. 6, New York.
- IAEA, 1973, *Handbook on Nuclear Activation Data*, IAEA Tec. Rep. Series No. 273.
- Miller, J. C. and Miller J. N., 1988, *Statistics for analytical chemistry*, 2 ed., John Wiley & Sons.
- Windom, H. L., Schropp, S. J., Calder, F. D., Ryan, J. D., Smith, Jr. R. G., Burney, L. C., Lewis, F. G. and Rawlinson, C. H., 1989, Natural trace metal concentration in estuarine and coastal marine sediments of the Southeastern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 23(3) p. 314-320.