

KRISS/IR--2007-052

최종연구보고서

중성자방사화분석법을 이용한 유해성분 측정용 PP CRM 인증

Certification of PP CRMs for the Hazardous Elements using
Neutron Activation Analysis Methods

2006

연구수행기관
한국표준과학연구원

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장관 귀하

본 보고서를 “중성자방사화분석법을 이용한 유해성분 측정용 PP CRM 인증”의 최종보고서로 제출합니다.

2007 . 10 .

주관연구기관명 : 한국표준과학연구원

주관연구책임자 : 조 경 행

연 구 원 : 민 형 식, 박 광 원

최종연구보고서 초록

과제관리번호		해당단계 연구기간	2006.4.1~2007. 6. 30	단계 구분	(1차년도) / (1차년도)
연구사업명	중 사업명	원자력연구기반 확충사업			
	세부사업명	대형연구시설 공동이용활성화분야			
연구과제명	대 과제명				
	세부과제명	중성자방사화분석법을 이용한 유해성분 측정용 PP CRM 인증			
연구책임자	조 경 행	해당단계 참여연구원수	총 : 3 명 내부 : 2 명 외부 : 1 명	해당단계 연구비	정부: 30,000 천원 기업: 천원 계: 30,000 천원
		연구기관명 및 소속부서명	한국표준과학연구원 삶의질 표준부	참여기업명	
국제공동연구	상대국명 :	상대국연구기관명 :			
위 탁 연 구	연구기관명 :	연구책임자 :			
요 약				보고서 면수	36
<p>1. 연구개발목표 및 내용</p> <ul style="list-style-type: none"> · INAA를 이용한 폴리프로필렌 중의 유해금속 (As, Cd, Cr, Zn) 인증 분석 기술 확보. · Comparator method에 의한 측정법 확립 · ISO Guide에 따른 요인별 불확도 정밀 평가 <p>2. 연구결과</p> <ul style="list-style-type: none"> - 폴리프로필렌 CRM 2종 중 유해금속 (As, Cd, Cr, Zn) 인증 완료 - 정확도 관리용 시료 분석 및 IDMS 결과와의 비교 분석에 의해 INAA 방법의 적합성 및 유효성 확인. - 시료 조사시 조사공 (IP Hole) 내의 neutron flux density 비균일성에 의한 측정결과의 보정. <p>3. 기대효과 및 활용방안</p> <ul style="list-style-type: none"> - 최상위화학측정법 중의 하나인 INAA 인증 분석기술 확립으로 지금까지 IDMS에만 주로 의지해 왔던 CRM 인증값의 신뢰도 향상과 다양한 원소 인증에 활용 가능. - 유해성분측정용 CRM 개발로 RoHS 등 국제교역에서의 제품환경규제 대응 국내측정 결과의 소급성 및 신뢰성을 확보할 수 있을 것임. - 확립된 INAA 방법의 국제비교(KC) 활용. 					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	중성자방사화분석법, 인증표준물질, 인증, 불확도, 유해원소, 폴리프로필렌, 유해물질사용제한			
	영 어	Instrumental neutron activation analysis, certified reference material, certification, uncertainty, hazardous elements, polypropylene, Restriction of hazardous materials(RoHS)			

요 약 문

I. 제 목

중성자방사화분석법을 이용한 유해성분 측정용 PP CRM 인증

II. 연구개발의 목적 및 필요성

가. 기술적 측면

- 최상위비교분석법으로서의 중성자방사화분석법 확보
- 인증표준물질 인증값의 신뢰성 향상

나. 경제 · 산업적 측면

- 인증표준물질 보급을 통한 국내유해금속 측정의 소급성 확보
- 제품환경규제 (RoHS)와 관련된 국제무역에서의 기술무역장벽 극복

III. 연구개발의 내용 및 범위

- INAA에 의한 플라스틱소재 중의 유해원소 인증 기술 확립
- 폴리프로필렌 CRM 2종 인증 및 ISO Guide에 따른 불확도 정밀 평가

IV. 연구개발결과

- INAA를 이용한 플라스틱 소재 중 유해금속 인증 기술 확보
 - Comparator method에 의한 측정법 확립
 - 요인별 불확도 정밀평가
- 폴리프로필렌 CRM 2종 중 유해금속 (As, Cd, Cr, Zn) 인증 완료
- 정확도 관리용 시료 분석 및 IDMS 결과와의 비교 분석에 의해 INAA 방법의 유효성 확인.
- 조사공 (IP hole) 내에서의 neutron flux density 비균일성 영향 보정.

V. 연구개발결과의 활용계획

- CRM 인증에 중요하게 이용되는 IDMS (용액시료 이용) 결과의 적합성을 확인할 수 있는 독립된 분석법으로서 INAA (고체시료 직접분석)활용 가능.
- 유해성분측정용 CRM 보급에 의한 RoHS 등 국제교역에서의 제품환경규제 대응.
- 확립된 INAA 방법의 국제비교(KC) 활용.

Summary

I. Title

Certification of PP CRMs for the Hazardous Elements using Neutron Activation Analysis Methods

II. Objective and Importance

- Technical point of view
 - Establishment of neutron activation analysis methods as primary relative ratio method.
 - Improvement of reliability of the certified values of certified reference materials.
- Economical and industrial point of view
 - Establishment of traceability of measurement results for the hazardous elements in field laboratories through CRMs dissemination.
 - Overcoming of technical barrier in international trade related to the environmental regulations (RoHS) by improvement of measurement reliability.

III. Scope and Contents

- Establishment of certification technology of the hazardous elements in plastic material by INAA.
- Certification of the 2 polypropylene CRMs and evaluation of uncertainty by ISO Guide.

IV. Results

- Establishment of certification technology of the hazardous elements in plastic material by INAA.
 - Establishment of the comparator INAA method.
 - Uncertainty budget and evaluation by error sources.
- Completion of certification of the hazardous elements (As, Cd, Cr, Zn) in 2 polypropylene CRMs.
- Confirmation of INAA method validation by control sample analysis and comparison with IDMS results.
- Correction of effect by nonhomogeneity of neutron flux density in irradiation hole (IP hole).

V. Application of results

- Application to certification of CRMs the established INAA method as the independent method to check the confirmation of IDMS results.
- Overcoming of technical barrier related to the environmental regulations (RoHS) in international trade by CRMs dissemination.
- Application to the international key comparisons.

Contents

Chapter 1. Introduction	9
Chapter 2. Current Status	11
Chapter 3. Contents and Result	12
Section 1. Scope	12
Section 2. Development of RM certification technology by INAA	13
Section 3. Certification of the polypropylene CRMs for the hazardous elements.	20
Section 4. Conclusions	31
Chapter 4. Degree of the accomplishment of the project's goal and contribution to outside	32
Chapter 5. Application plan of results	33
Chapter 6. References	34

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	9
제 2 장 국내외 기술개발 현황	11
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	12
제 1 절 개 요	12
제 2 절 중성자방사화분석법에 의한 표준물질 인증 기술 개발	13
제 3 절 유해금소 측정용 PP CRM 인증	20
제 4 절 결 론	31
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	32
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	33
제 6 장 참고 문헌	34

제 1 장 연구개발과제의 개요

연구개발의 목적, 필요성

· 기술적 측면

- 인증표준물질(Certified Reference Material; CRM)은 특성값을 표현하는 단위의 정확한 실현을 위하여 소급성이 확립된 방법에 따라 하나 이상의 특성값을 인증한 인증서가 첨부되어 있는 표준물질이다. 화학분석분야에서의 CRM은 소급성 연결고리의 매개체로서 중요한 역할을 하여 매우 다양한 종류가 개발 활용되고 있음
- 화학조성 측정용 CRM의 인증값 및 불확도는 최상위 분석법을 이용하며 두 가지 이상의 독립된 측정법으로 확정되어야 하는 것을 필수 요건으로 하고 있음. 중성자방사화분석법은 시료의 용액화가 필요치 않은 최상위 비교분석법의 하나임. 특히 측정의 소급성이 잘 확립되어 있고 분해과정에서 손실되기 쉬운 휘발성 원소나 IDMS에서는 측정이 곤란한 단일 동위원소(monoisotopic elements)의 측정에 유효하여 CRM 인증에서 반드시 이용되어야 할 필수적인 분석법임.
- 우리나라 수출 주력 상품인 전기전자제품, 자동차 등의 주 소재는 금속과 플라스틱이며, 현재 관련 시험기관 및 산업체에서 플라스틱 관련 시험검사가 급증하고 있으며, 수많은 관련측정기기가 도입 사용되고 있음. 특히 플라스틱의 경우 시료의 난분해성 등으로 인해 측정 과정이 까다로운 소재로서 측정결과의 정확성 확인, 측정기기의 교정을 위해 인증표준물질을 필수적으로 사용하여야 하나 세계적으로도 다양한 인증표준물질이 개발 보급되고 있지 않고 있는 실정임.

· 경제·산업적 측면

- WTO 및 FTA 체제하에서 각종 제품환경규제(RoHS¹, WEEE², ELV 등)가 국제교역에서 새로운 무역장벽으로 등장하고 있으며, 이에 효율적으로 대처하며 수출 경쟁력을 유지하기 위해서는 화학분석 측정결과의 신뢰성 및 국제적 동등성 확보가 전제되어야 하며, 이는 소급성이 확립된 CRM의 이용이 필수적임.

· 사회·문화적 측면

- 환경오염 억제에 대한 관심이 높아짐에 따라 이와 관련된 측정 결과에 대한 신뢰

성 있는 화학분석 결과를 바탕으로 과학적 정책결정 자료 제공함은 물론 측정결과에 대한 대국민 신뢰성 확보가 필요함. 이는 정확히 인증된 표준물질 개발 보급과 체계적인 품질관리 시스템의 확립이 전제되어야 함.

연구개발의 내용 및 범위

- INAA를 이용한 플라스틱 소재 중 유해금속 인증 기술 확보
 - Comparator method에 의한 측정법 확립
 - ISO Guide에 따른 요인별 불확도 정밀평가
- 정확도 관리용 시료 분석 및 IDMS 결과와의 비교 분석에 의한 INAA 방법의 유효성 확인.
- 폴리프로필렌 CRM 2종 중 유해금속 (As, Cd, Cr, Zn) 인증 완료

제 2 장 국내외 기술개발 현황

▶ 국내

- 최상위비교분석법으로서의 INAA 장점을 충분히 살리지 못하고 있는 실정임. 따라서 INAA 측정결과의 국제적 소급성 미비점 보완 및 불확도 최소화를 위한 보다 체계적인 연구가 필요하며 표준물질 인증을 위한 절대 분석법으로서의 INAA 적용 기술을 향상시킬 필요가 있음.
- 일부 연구에서 INAA를 이용한 표준물질 인증을 시도한 바 있으나 다른 표준물질에 의한 비교분석만을 실시하고 있는 실정임.
- 한국표준과학연구원에서 식품, 철강, 환경측정용 등의 각종 CRM을 20여년전부터 개발하여 오고 있음. 인증을 위해 현재까지는 IDMS, ICP/OES 등 용액화 시료에 의한 방법을 이용하고 있어 시료 전처리과정에서의 불확도 요인을 줄일 수 있는 최상위 비교분석법으로서의 고체시료 직접분석법의 활용이 시급함.
- RoHS(Restriction of the use of certain hazardous substance in electrical and electronic equipment)의 공표에 따라 국내 관련제품 및 소재 산업체에서도 대응방안을 마련하고 있고, 기술표준원을 중심으로 다양한 표준분석법이 제정되고 있는 상태로서 분석법의 유효성 확인과 측정 결과의 신뢰성을 확보를 위한 인증표준물질 활용이 필수적임.

▶ 국외

- 중성자 방사화분석 기술이 표준물질 인증 및 KC에서 중요한 기준분석법으로 활용되고 있음. 특히 2000년대 들어서면서부터 독립된 두 가지 이상의 분석법에 의한 측정 결과가 CRM 인증시 필수 요건으로 되고 있어 고체시료 직접분석법인 중성자방사화분석의 활용이 증가되고 있음.
- 유해물질 규제와 관련 소재별, 성분별 표준분석법이 완비된 상태는 아니나 EU의 일부 나라에서는 실질적 규제가 이루어지고 있는 상태임. 일본의 경우 분석기기 제조업체를 중심으로 한 분석법 보급이 적극적으로 이루어지고 있으나 소재별 표준분석법이 완전히 확립되어 있지 못한 상태임.
- 유럽의 경우 수년 전 플라스틱 중금속원소 분석용 CRM을 개발한 바 있으나 소재별 표준물질 및 표준분석법이 개발 단계에 있음.

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 개 요

폴리프로필렌수지 중의 유해금속 (비소, 카드뮴, 크롬, 아연)을 비교표준체 중성자 방사화분석법에 의해 비파괴적으로 인증하였다. 인증표준물질의 인증값은 일반적으로 다른 방법에 의해 적합성이 입증된 최상위분석을 사용하거나 엄밀하게 평가된 두 개의 독립된 분석법에 의해 정해진다³. 중성자 방사화 분석법(Neutron Activation Analysis; NAA)은 동위원소희석질량분석법(IDMS)과 함께 무기분석분야의 최상위 비교분석법으로 인식되고 있다. 특히 INAA (Instrumental NAA)^{4,5}는 IDMS와 달리 고체시료의 직접 분석이 가능하고 Al이나 As과 같은 단일원소 핵종에 대한 분석이 가능하여 최근 국제 비교분석이나 인증표준물질 인증에 중요하게 이용되고 있어 화학측정분야의 국가 측정표준기관이 확립해야 할 필수 분석법이다. NIST, IRMM(EC 표준물질 및 측정연구소)를 비롯한 대부분의 선진 측정표준기관에서는 NAA 이용기술을 확립하여 표준물질 인증 및 KC의 기준분석법으로 활용하고 있으며, 최근에는 PGAA, RNAA 등 중성자 방사화 응용기술 확대에 지속적 노력을 기울이고 있다.

INAA에서의 측정 농도는 방사화 식에 의해 산출되기 때문에 원리상 절대 정량분석이 가능하나 시료 내에서의 중성자속 밀도(flux density)를 정확히 측정하기 곤란할 뿐만 아니라 유효단면적, 반감기, 붕괴 가지 비(decay branching ratio) 등과 같은 물리적 파라미터의 불확도가 크기 때문에 비교분석법(comparator method)⁶이나 k_0 -method가 주로 이용되고 있다. 그러나 k_0 -method의 경우 검출기 효율의 정확한 교정과 조사되는 중성자 장(irradiation neutron field)의 특성 규명이 전제되어야 하며 별도의 농도 계산 software가 필요하다. 비교분석법은 측정시료와 표준물질을 동시에 조사하여 비교하는 방법으로서 조사나 계측 과정에서의 모든 측정 파라미터를 어떻게 하면 동일한 조건으로 유지하느냐와 소급성을 유지하면서 인증값의 불확도가 작은 표준물질을 얼마만큼 잘 선정 또는 이용하느냐가 관건이다.

시험용시료는 한국표준과학연구원에서 유해원소 측정용 인증표준물질로 개발 중에 있는 폴리프로필렌 수지 2종이다⁷. 시험시료는 10개의 시료병으로부터 60-80 mg 씩 채취하였다. 시험시료와 비교 표준체는 중성자 조사 및 계측과정에서의 기하학적 균질성을 좋게 하기 위해 디스크 형태로 가공하였다. 중성자 조사를 위해 연구용원자로

인 하나로 IP Hole을 이용하였으며, 조사공 내에서의 시료 위치에 따른 중성자속 밀도 변화는 계측과정에서 보정하였다. 국제표준화기구(ISO)의 불확도 지침⁸에 따라 원소별 합성표준불확도를 구하고 포함인자 2를 적용하여 확장불확도를 산출하였다. 동위원소희석질량분석법(IDMS) 및 유도결합플라스마 방출분법(ICPOES) 결과와의 비교, 정확도 관리용 시료로 사용한 폴리에틸렌 인증표준물질의 측정 결과를 통해 표준물질 인증법으로서의 중성자방사화분석법의 유용성에 대해 검토하였다

제 2 절 중성자방사화분석법에 의한 표준물질 인증 기술 개발

본 연구에서는 소급성 유지와 불확도 최소화 측면에서 가장 유리한 것으로 판단된 표준체비교분석법⁶을 확립하고 이를 표준물질 인증에 적용하였다.

1. 표준체비교-중성자방사화분석법에 의한 농도 산출방법

표준체비교-중성자방사화분석법에 의한 농도 산출식은 다음 (식 1)과 같다.

$$C_x = C_z \cdot \frac{m_z}{wm_x} \cdot \frac{A_{0x}}{A_{0z}} \cdot R_\theta \cdot R_\phi \cdot R_\sigma \cdot R_\epsilon - C_B \quad (\text{식 1})$$

여기에서, C_x = 시료 중 측정원소의 함유량, $\mu\text{mol/g}$ (또는 질량분율, g/g)

C_z = 표준체 중 측정원소의 함유량, $\mu\text{mol/g}$ (또는 질량분율, g/g)

m_z = 사용한 표준체의 질량, g

w = 질량 보정 인자 (예, 수분함량)

m_x = 사용한 시료의 질량, g

A_{0x} = 시료의 조사 종료시점에서의 해당 핵종의 감마선 방출율

A_{0z} = 표준체의 조사 종료시점에서의 해당 핵종의 감마선 방출율

R_θ = 시료와 표준체에 대한 동위원소 존재비

R_ϕ = 시료와 표준체에 대한 중성자 속의 비(flucence drop off, self shielding, and scattering 포함)

R_σ = 시료와 표준물의 중성자 스펙트럼이 다르다면 유효단면적의 비

R_ϵ = 계측효율의 비(기하학적 구조, γ -ray 자기 차폐, 계측을 효과에 따른 차이)

C_B = 바탕시료에 포함된 측정 원소 함유량, $\mu\text{mol/g}$ (또는 질량 분율, g/g), INAA에서는 기본적으로 바탕시료 없이 측정 할 수 있다.

이 때 시료 및 표준체의 조사 종료시점에서의 감마선 방출율 A_0 는 다음 식에 따라 계산되며 이는 감마선 분광기의 계측프로그램에서 조사종료시간과 계측시간을 입력하면 해당 핵종의 핵데이터에 따라 계산된다.

$$A_0 = \frac{N \cdot \lambda \cdot e^{\lambda t_D}}{1 - e^{-\lambda t_C}} \quad (\text{식 2})$$

N = 지표 감마선피크에서의 계측수

λ = 해당 핵종의 붕괴 상수 = $\ln 2 / t_{1/2}$, s^{-1}

t_D = 방사 종료 후 계측 시작까지의 경과 시간, s

t_C = 계측시간, s

이들 식에서 보면 가장 정확하게 측정하기 위해서는 측정 조건을 상대비 인자 R 이 1에 가까워지도록 설정하는 것이 필요하다. 이는 시료와 표준체의 조사 및 계측조건을 동일하게 유지시켜 줌으로써 가능하다. 이들 중 R_θ 는 시료와 표준체의 동위원소 존재는 같으므로 항상 1이 되며, R_e 또한 동일한 검출기에서 동일한 위치로 측정하게 되면 1에 가까운 조건을 유지할 수 있다. R_ϕ 와 R_σ 는 시료와 표준체의 물질 특성에 따라 산출되는 보정인자를 이미 발표된 자료들로부터 산출하여 계산하게 된다.

2. 표준체의 제조 방법

시료와 표준체가 조사 및 계측시 동일한 기하학적 상태를 유지시킬 수 있도록 시료와 표준체는 동일한 크기의 pellet 형태로 제조하였다. 표준체는 국가 화학측정의 최상위 표준용액인 1000 mg/kg 단일원소 PRM을 이용하여 제조함으로써 측정결과의 소급성 유지하도록 하였다. 표준용액 제조에는 고정밀 화학저울을 이용한 무게법을 이용하였으며, 모든 질량은 실험실 온도와 대기압, 시료 온도와 밀도를 고려한 부력 보정을 통해 참질량으로 산출하였다. 측정 대상 원소 (As, Cd, Cr, Zn)의 반감기와 농도를 고려하여 중수명용, 장수명용 2종류로 표준체 제조하였으며 그 내역은 Table 1과 같다.

PRM 표준용액 적당량씩을 혼합하여 고농도(21-1100 $\mu\text{g/kg}$)의 혼합 표준용액을 제조한 다음 이들 용액을 5.5 cm 셀룰로오즈 거름종이에 일정량씩 적하하여 제조하였다. 혼합표준용액의 농도와 이들의 적하량 (통상 50 mg 내외)으로부터 표준체 중의 원소

Table 1. Concentration of standard comparator for INAA

Element	Half Life	Concentration of standard comparator / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			Energy (keV)
		M01	L01	L01	
As-76	26.33 h	208.93			559.1
Au-198	64.64 h	3.97			411.8
Cd-115	53.47 h	206.34			336.25
Mo-99	65.94 h	318.72			140.51
W-187	23.90 h	210.45			479.53
Zn-65	244.10 d	2202.67	1100.2		1115.52
Co-60	5.27 y		34.35	45.4	1173.2, 1332.5
Cr-51	27.70 d		115.41		320.1
Fe-59	44.50 d		13936.06		1099.3
Sb-124	60.20 d		37.57		1691.04
Se-75	119.77 d		104.14		264.5
Sn-113	115.09 d		7602.68		391.7
Ag-110m	249.76 d			60.59	657.76
Hg-203	46.6 d			51.16	279.17

별 농도를 산출하였다. 표준용액이 적하된 표준체는 clean bench 내의 상온에서 건조시킨 다음 스테인레스 제의 IR 용 press die 홀(id 13 mm)에 삽입하고 1 ton 정도의 압력으로 가압하여 pellet 형태로 제조하였다. 표준체 제조에 사용된 혼합표준용액과 동일한 농도의 산(질산)만을 이용하여 바탕시험용 표준체로 제조하였다.

표준용액 표준체와 함께 순수금속 foil 또는 flux monitoring 용 Fe foil 을 취해 비교 표준체로 함께 조사 및 측정하였다. 시료 측정시에는 이와 같은 비교 표준체 여러 개를 함께 사용하여 비교표준체 간 상대 비교를 하고 표준체 농도의 정확성 비교는 물론 불확도 측정 자료로도 이용한다.

표준체나 시료의 가공 및 조제시에는 오염을 방지할 수 있도록 비닐 장갑을 착용하고 clean bench 내에서 하여야 한다.

3. 시료의 준비

PP CRM 소재는 As, Cr, Hg, Pb, Zn가 각각 1000 mg/kg, Cd이 100 mg/kg 수준인 고농도 KRISS CRM (113-01-P05)과 As, Cr, Hg, Pb, Zn가 각각 150 mg/kg, Cd 15 mg/kg 수준인 저농도 KRISS CRM (113-01-P03) 등 2종이다. 앞서 말한 바와 같이 모든 시료는 표준체와 동일한 형태의 pellet 형태로 제조하였다. 표준체 제조에서 사용한 IR 용 press die를 이용하여 입자가 고르게 퍼지도록 넣은 후, 동일한 압력으로 압착 제조하였다. 시료 채취량은 미량 저울을 이용하여 유사한 질량의 입자를 저농도 CRM (113-01-P03)의 경우 약 75 mg 썩 (5개 입자) 그리고 고농도 CRM (113-01-P05)은 약 68 mg (5개 입자)으로 하였다. Photo. 1은 PP 시료 입자를 압착하여 만든 시료 pellet의 사진이다.

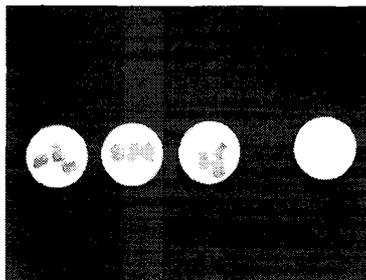


Photo 1. Pelletized PP CRM (113-01-P05) and blank for INAA.

4. 시료의 조사 방법

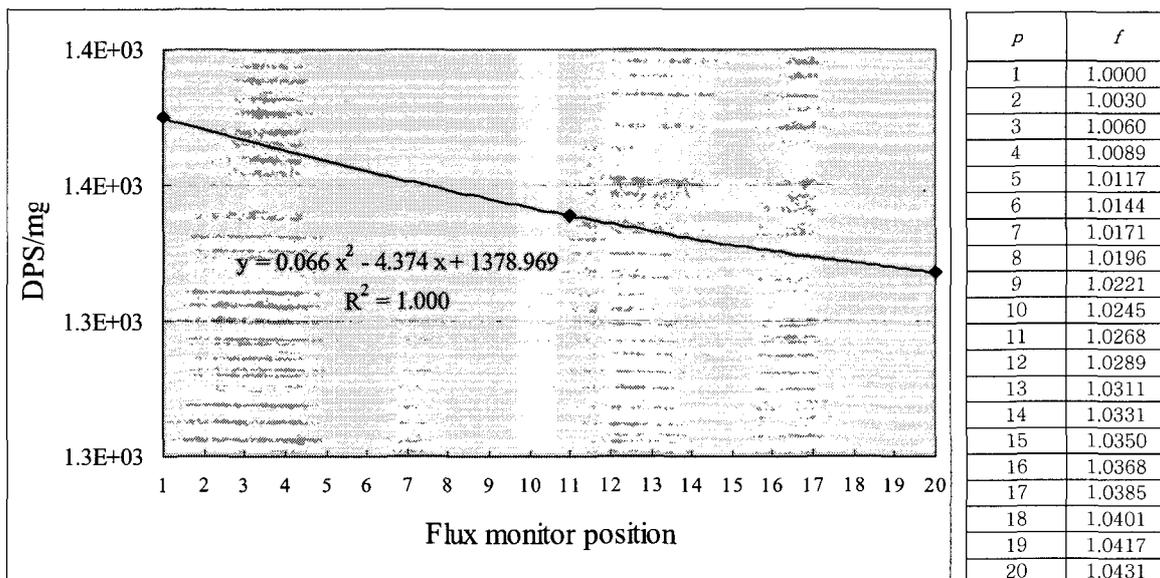
시료의 조사시에는 시료간 또는 표준체와의 중성자속 밀도를 동일하게 하여 irradiation geometry에 의한 불확도를 줄이는 것이 가장 중요하다. 이를 위해 시료와 표준체를 동일한 pellet 형태로 만들고 rabbit 내의 동일한 위치에서 조사되도록 해야 한다. 중수명, 장수명 원소들 모두 4 h 동안 조사하였다.

조사의 기하학적 재현성을 좋게 하기 위해 시료, 표준체, 바탕물질을 동일한 rabbit에 넣고 조사하였다. 교정된 정밀 시계를 사용하여 이들 시료를 각각 일정시간 조사하였다. 원자로 내의 중성자속, 조사시간, 기하학적 조사 특성의 재현성은 분석결과의 반복성으로부터 확인하였다.

조사공은 하나로의 INAA 전용 기송관을 이용하는 것을 원칙으로 하였으나, 장시간 조사시료는 NAA 전용 기송관 폐쇄로 인해 IP Hole을 이용하였다. 조사 위치에서의 IP hole 조사공 중성자속 (neutron flux)은 $3.5 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 이다.

모든 시료 pellet 및 표준체는 깨끗한 PP film (0.3 um)으로 봉인한 다음 HDLPE film으로 싸서 rabbit에 삽입함으로써 조사시의 recoil effect를 줄이고 시료의 손실을 방지하며 시료 취급을 용이하게 하였다.

중성자 조사는 rabbit 중앙에 시료와 비교표준체를 함께 밀착하여 넣고 양단은 알루미늄 foil로 충전한 상태에서 조사하였다. 각 시료의 경우 각각 10개 시료와 9개의 비교표준체, 1개의 관리시료, 3개의 Fe foil, 한 개의 blank (시료 포장에 사용한 PP film 소량을 접어 HDLPE film으로 봉인한 것) 시료를 동시에 조사하였다. Fe foil은 중성자 monitoring으로 사용하였다. 이때 시료의 위치는 조사공의 수직방향으로, 원자로 core로부터 수평방향으로 놓이게 되며 전체시료의 높이는 약 2.1 cm 이다. 이와 같은 시료 위치의 차이는 시료가 받게 되는 중성자속 밀도의 차이를 일으키는 요인이 되는데 이러한 차이는 측정결과에 그대로 반영되어 매우 심각한 불확도 요인이 된다. 본 실험에서 이용한 하나로 IP Hole의 경우 최대 10 %의 상대적인 차이가 생기는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 rabbits 내의 시료 배열 포장시 동일한 농도의 비교표준체가 일정 간격으로 배열되도록 한 상태에서 조사한 다음 이들 표준체의 방사선 방출율을 이용하여 시료 위치에 따른 중성자속 밀도 보정 인자를 구해 최종계산에 반영하였다. Fig. 1은 IP Hole에서의 시료 위치별 방출율 변화 곡선과 산출된 중성자속 밀도 보정 인자의 예를 나타낸 것이다.



p : sample position in rabbit, f : neutron flux density correction factor

Fig. 1. Neutron flux density gradient in HANARO IP hole #4.

5. 조사시료의 계측 방법

계측시에는 시료와 표준체간의 counting geometry에 의한 영향을 줄이기 위해 동일한 위치에서 계측되도록 하며, 총 방사능 방출량 및 간섭핵종에 따라 가장 좋은 조건에서 계측되도록 하는 것이 중요하다. 조사시의 온도 상승에 의해 시료 외부 표면에 부착되어 있는 PP film을 완전히 제거한 다음 LDPE film tube에 삽입하고 플라스틱 petri dish 내부의 중앙에 고정시킨 다음 계측하였다.

계측장비는 본 연구원의 고순도 Ge 검출기(EG&G ORTEC GEM 30)를 이용하였다. 계측시의 기하학적 차이에 의해 비롯되는 오차를 줄이기 위해 모든 계측은 검출기로부터 최소 10 cm 지점에서 실시하였다. 시료와 표준물질의 두께는 1 mm 이내로 맞추었다. 이는 평균 시료-검출기 거리 사이의 차이를 나타내며, 0.5 mm 이하의 평균 표준물질-검출기 거리를 나타낸다. 이는 10 cm에서 1 %이하의 오차에 해당한다. 측정 대상 성분의 반감기가 다르기 때문에 각 원소에 대한 조건을 최적화하기 위해 조사 후 시료, 표준물질, 바탕물질에 대해 2회 계측하였다.

피크의 검출 및 적분은 EG&G ORTEC의 Gamma vision 32를 사용하였다. 모든 계측자료는 원자력연구소에서 개발하여 활용하고 있는 Labview 프로그램을 이용하여 수집 기록하였다.

6. 인증농도의 산출 및 불확도 평가

(식 1)과 같은 측정 모델식을 이용하여 농도를 산출하는 표준체 비교법에서 R_{θ} 는 시료와 표준체의 동위원소 존재는 같으므로 항상 1이 되며, R_{ϵ} 또한 동일한 검출기에서 동일한 위치로 측정하게 되면 1에 가까운 조건을 유지할 수 있다. R_{ϕ} 와 R_{σ} 는 시료와 표준체의 물질 특성에 따라 산출되는 보정인자를 이미 발표된 자료들로부터 산출하여 계산한다. 이와 같은 불확도 요인 중 일반적인 실험에서 가장 큰 요인으로 작용하는 것은 표준체와 시료간의 중성자속 밀도의 비인 R_{ϕ} 이다.

본 연구에서는 앞서 설명한 바와 같이 시료 위치에 따른 중성자속 밀도 보정 인자를 구하여 최종 계산에 반영하였다. 이밖에 표준체에서의 측정 원소 함량, 시료와 표준체의 계측통계오차, 그리고 분말시료의 경우 수분보정 인자와 관련된 불확도 등이 중요한 요인이다. 본 연구에서는 얻어진 계측 및 실험 데이터로부터 각 원소별 농도와 불확도를 산출하기 위해 Table 2와 같은 Excel spreadsheet를 개발하여 이용하였다. Table 2는 PP CRM의 시료번호 PP CRM, 113-01-P03-001의 As 측정의 불확도 산출의 예로서 측정

모델 (식 1)에서의 요인별 표준불확도를 구한 다음 이들 불확도를 합성하여 각 시료의 합성 표준불확도를 구하는 과정을 보여주고 있다.

Table 2. Excel spreadsheet for standard uncertainty budget in CRM certification by INAA measurement.(As in PP CRM, 113-01-P03)

Parameter		Description	Typical Value	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty
Symbol	Unit				
Mass					
w		Dry mass factor	1	0.0000	0.00000%
C_c	mg/kg	Comparator mass fraction	208.93	0.00758	0.00363%
m_x	mg	Sample mass	74.517	0.00006	0.00008%
m_c	mg	Comparator mass	51.6	0.04377	0.08488%
A₀ parameter					
N_x		Sample counts	5035920	2414	0.048%
N_c		Comparator counts	547869	592	0.108%
λ	d ⁻¹	Decay constant	0.63201	0.0012683	0.20068%
$t_{D,x}$	d	Decay time of sample	1.31	2.3E-05	0.00176%
$t_{D,c}$	d	Decay time of comparator	3.91	2.3E-05	0.00059%
$t_{C,x}$	d	Elapsed time of sample	0.579	2.3E-05	0.00397%
$t_{C,c}$	d	Elapsed time of comparator	0.244	2.3E-05	0.00942%
$A_{0,x}$			23778961	407751	
$A_{0,z}$			28678435	491765	
Ratio uncertainty					
R_θ		Ratio of isotope abundance	1	0	0.00000%
R_ϕ		Ratio of neutron flux	1.002	0.00300	0.30000%
R_δ		Ratio of cross section	1	0	0.00000%
R_ξ		Ratio of efficiency	0.9978	0.00001	0.00122%
Results					
C_X (mg · kg ⁻¹)		Sample mass fraction	119.7		
u (rel), %		Relative standard uncertainty	0.39 %		
u_c (mg · kg ⁻¹)		Combined standard uncertainty	0.47		

제 3 절 유해금속 측정용 PP CRM 인증

1. 시료의 선정

인증 대상용 시료는 한국표준과학연구원에서 유해원소 측정용 인증표준물질로 개발 중에 있는 폴리프로필렌 (PP) 수지 2종이다⁷. 이들 소재는 As, Cr, Hg, Pb, Zn가 각각 1000 mg/kg, Cd이 100 mg/kg 수준인 고농도 KRISS CRM (113-01-P05)과 As, Cr, Hg, Pb, Zn가 각각 150 mg/kg, Cd 15 mg/kg 수준인 저 농도 KRISS CRM (113-01-P03) 이다 이들 CRM은 pellet형으로서 각각 50 g 씩 300-400 병에 소분 병입된 것이다. 이들 중 병입 순서에 따라 일정한 간격으로 10병씩을 균질도 조사 및 인증용 시료로 선정하고 이들 각 시료병으로부터 60-80 mg 을 취하여 시험용 시료로 하였다.

2. PP CRM 소재의 균질도 조사 결과

INAA를 이용하여 측정된 10개 시료에 대한 측정된 평균계측수 (DPS/mg)의 상대표준편차 백분율(rsd %)은 Table 3 - 4와 같다. 저농도 시료 (113-01-P03)와 고농도 시료 (113-01-P05)에서 Hg를 제외하고는 최대 1.60% 이내의 상대표준편차를 보이고 있다. Hg의 경우 INAA에서 휘발성 원소로서 조사과정에서의 고온에 의한 손실 가능성 때문에 반복성이 좋지 않은 원소이다. Hg를 제외하고는 두 시료 원소의 시료 간 반복성이 1.60%이내인 것으로 보아 전반적인 균질성은 CRM으로서의 조건을 만족하는 것으로 판단할 수 있다.

Table 3. Homogeneity test results of PP CRM 113-01-P03.

Element	Mean (DPS / mg)	rsd %
As	8204	0.97
Cd	13.1	1.53
Cr	169.5	0.42
Hg	42.2	3.73
Zn	3.09	1.50

Table 4. Homogeneity test results of PP CRM 113-01-P05

Element	Mean (DPS / mg)	rsd %
As	32300	0.82
Cd	51.1	1.58
Cr	739.7	0.82
Hg	202.7	2.86
Zn	11.4	1.40

3. PP CRM 소재의 인증

시료의 병간 균질도에 의한 불확도는 동일한 시료에 대해 10개 이상의 병을 선정하고 각 시료로부터 1 개씩의 시료를 채취하여 측정함으로써 최종 인증값에 포함되도록 하였다. 시료의 안정성에 의한 불확도는 PP 수지의 경우 가혹한 온도 조건이 아니라면 안정한 화합물로 인정되므로 안정성에 의한 불확도는 고려하지 않았다.

각 시료의 측정결과로부터 시료별 농도와 표준불확도를 Table 2에서와 같이 구하고 10개 시료별 측정값과 표준불확도를 이용하여 최종 인증값과 확장불확도를 산출하였다. 2종 PP CRM 소재 중 As, Cd, Cr, Zn에 대한 최종 인증값과 확장불확도 산출 spreadsheet는 Table 5 - Table 12와 같다. 인증값은 각 CRM 원소별 각 병 시료의 측정 결과의 평균값으로 하였다. 원소별 합성표준불확도는 Table 2에서와 같이 구한 각 병 시료 측정 결과의 표준불확도를 pooled한 다음 여기에 10개 시료 결과의 표준편차를 합성하여 산출하였다. 여기서 pooled된 각 시료 측정 결과의 표준불확도는 측정방법에 의한 표준불확도이며 10개 시료 결과의 표준편차는 시료 병간 표준불확도(between bottle uncertainty)에 상당한다. 최종확장불확도는 산출된 합성표준불확도에 포함인자 (k)로서 2를 곱하여 95% 신뢰수준에서의 확장불확도로 산출하였다.

이상과 같이 측정된 2종 폴리프로필렌 CRM 113-01-P03과 113-01-P05의 결과를 Table 13- 14에 요약하여 나타내었다. 이들 Table에는 동일한 시료에 대해 IDMS 및 ICP/OES에 의해 측정된 결과⁹를 비교하여 나타내었다. 두 결과가 유사한 농도 및 불확도를 보이고 있고 불확도 내에서 일치하고 있음을 확인할 수 있으나 Cd의 경우 INAA 결과가 다소 높고 불확도도 크다. 이러한 경향은 정확도 관리용 시료로 사용한

BCR CRM-680에서도 유사하게 나타나고 있다. Table 15은 INAA 결과를 BCR CRM-680 인증값과 비교하여 나타낸 것이다. As, Cr의 경우 인증값의 불확도 범위 내에서 일치하고 있으나 Cd의 경우 인증값보다 높은 측정결과를 보이고 있어 이에 대한 추가 검토가 필요하다. Zn는 CRM BCR-680 인증서⁹ 상에 인증값이 주어지지 않아 측정결과를 비교 할 수 없었다. 폴리프로필렌 CRM에 대한 IDMS 및 ICP/OES 결과와의 비교와 폴리에틸렌 CRM (BCR-680) 인증값과의 비교를 통해 CRM 인증방법으로서의 INAA의 유효성을 확인할 수 있다.

Table 5. Excel spreadsheet for expanded uncertainty budget in CRM certification by INAA measurement. (As in PP CRM, 113-01-P03)

No.	Sample No.	Concentration / mg · kg ⁻¹	Measurement standard uncertainty / mg · kg ⁻¹
1	3001	119.69	0.466
2	3051	117.72	0.460
3	3101	120.60	0.471
4	3151	120.72	0.468
5	3201	118.99	0.473
6	3251	121.13	0.495
7	3301	118.14	0.505
8	3351	120.12	0.637
9	3401	118.80	0.712
10	3421	117.90	0.782
Pooled standard deviation			0.547
Mean of concentration / mg · kg ⁻¹		119	
Standard deviation of concentration / mg · kg ⁻¹		1.244	
Relative standard deviation / %		1.04 %	
Combined standard uncertainty (u _c) / mg · kg ⁻¹		1.359	
Coverage factor(k)		2	
Expanded uncertainty (U) at 95 % confidence level / mg · kg ⁻¹		2.72	
Relative uncertainty / %		2.28 %	

Table 6. Excel spreadsheet for expanded uncertainty budget in CRM certification by INAA measurement. (Cd in PP CRM, 113-01-P03)

No.	Sample No.	Concentration / mg · kg ⁻¹	Measurement standard uncertainty / mg · kg ⁻¹
1	3001	15.54	0.676
2	3051	15.91	0.692
3	3101	15.34	0.667
4	3151	15.30	0.665
5	3201	15.66	0.681
6	3251	15.66	0.681
7	3301	16.18	0.704
8	3351	15.87	0.690
9	3401	16.21	0.705
10	3421	16.47	0.716
Pooled standard deviation			0.688
Mean of concentration / mg · kg ⁻¹		15.8	
Standard deviation of concentration / mg · kg ⁻¹		0.387	
Relative standard deviation / %		2.44%	
Combined standard uncertainty (u _c) / mg · kg ⁻¹		0.789	
Coverage factor(k)		2	
Expanded uncertainty (U) at 95 % confidence level / mg · kg ⁻¹		1.58	
Relative uncertainty / %		9.98 %	

Table 7. Excel spreadsheet for expanded uncertainty budget in CRM certification by INAA measurement. (Cr in PP CRM, 113-01-P03)

No.	Sample No.	Concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Measurement standard uncertainty / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	3001	149.19	5.193
2	3051	147.84	4.947
3	3101	147.61	4.590
4	3151	151.47	3.930
5	3201	150.54	3.807
6	3251	153.04	3.674
7	3301	149.86	3.538
8	3351	150.99	3.572
9	3401	148.04	3.491
10	3421	149.67	3.499
Pooled standard deviation			4.024
Mean of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		149.8	
Standard deviation of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		1.745	
Relative standard deviation / %		1.16 %	
Combined standard uncertainty (u_c) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		4.386	
Coverage factor(k)		2	
Expanded uncertainty (U) at 95 % confidence level / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		8.77	
Relative uncertainty / %		5.86 %	

Table 8. Excel spreadsheet for expanded uncertainty budget in CRM certification by INAA measurement. (Zn in PP CRM, 113-01-P03)

No.	Sample No.	Concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Measurement standard uncertainty / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	3001	151.19	2.944
2	3051	144.90	2.821
3	3101	148.55	2.822
4	3151	149.44	2.909
5	3201	149.89	2.882
6	3251	152.86	3.005
7	3301	150.95	2.770
8	3351	146.95	3.048
9	3401	151.32	3.010
10	3421	151.89	2.923
Pooled standard deviation			2.913
Mean of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		149.8	
Standard deviation of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		2.429	
Relative standard deviation / %		1.62 %	
Combined standard uncertainty (u_c) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		3.793	
Coverage factor(k)		2	
Expanded uncertainty (U) at 95 % confidence level / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		7.59	
Relative uncertainty / %		5.06 %	

Table 9. Excel spreadsheet for expanded uncertainty budget in CRM certification by INAA measurement. (As in PP CRM, 113-01-P05)

No.	Sample No.	Concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Measurement standard uncertainty / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	5001	762.80	3.062
2	5051	767.24	3.062
3	5101	756.74	2.999
4	5151	743.95	2.954
5	5201	758.40	3.029
6	5251	732.17	3.169
7	5301	756.51	3.474
8	5351	750.08	3.888
9	5401	747.93	9.868
10	5421	757.23	10.006
Pooled standard deviation			4.551
Mean of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		753	
Standard deviation of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		10.117	
Relative standard deviation / %		1.34 %	
Combined standard uncertainty (u_c) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		11.093	
Coverage factor(k)		2	
Expanded uncertainty (U) at 95 % confidence level / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		22.19	
Relative uncertainty / %		2.95 %	

Table 10. Excel spreadsheet for expanded uncertainty budget in CRM certification by INAA measurement. (Cd in PP CRM, 113-01-P05)

No.	Sample No.	Concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Measurement standard uncertainty / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	5001	104.81	3.964
2	5051	106.72	4.004
3	5101	101.85	3.812
4	5151	103.25	4.014
5	5201	101.91	4.324
6	5251	103.66	4.609
7	5301	104.49	4.625
8	5351	105.02	3.929
9	5401	96.62	3.559
10	5421	95.15	3.559
Pooled standard deviation			4.040
Mean of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		102	
Standard deviation of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		3.72	
Relative standard deviation / %		3.64 %	
Combined standard uncertainty (u_c) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		5.494	
Coverage factor(k)		2	
Expanded uncertainty (U) at 95 % confidence level / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		10.99	
Relative uncertainty / %		10.74 %	

Table 11. Excel spreadsheet for expanded uncertainty budget in CRM certification by INAA measurement. (Cr in PP CRM, 113-01-P05)

No.	Sample No.	Concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Measurement standard uncertainty / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	5001	957.05	25.222
2	5051	953.98	24.844
3	5101	953.06	24.812
4	5151	950.27	24.332
5	5201	951.03	24.308
6	5251	938.01	23.846
7	5301	973.72	24.733
8	5351	977.54	24.827
9	5401	970.69	24.654
10	5421	975.83	24.801
Pooled standard deviation			24.638
Mean of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		960	
Standard deviation of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		13.38	
Relative standard deviation / %		1.39 %	
Combined standard uncertainty (u_c) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		28.039	
Coverage factor(k)		2	
Expanded uncertainty (U) at 95 % confidence level / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		56.08	
Relative uncertainty / %		5.84 %	

Table 12. Excel spreadsheet for expanded uncertainty budget in CRM certification by INAA measurement. (Zn in PP CRM, 113-01-P05)

No.	Sample No.	Concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Measurement standard uncertainty / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	5001	971.10	5.777
2	5051	967.43	5.960
3	5101	969.80	6.058
4	5151	948.78	5.877
5	5201	959.21	5.907
6	5251	939.75	5.804
7	5301	972.26	5.927
8	5351	970.45	5.955
9	5401	957.90	5.872
10	5421	977.49	5.984
Pooled standard deviation			5.912
Mean of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		963	
Standard deviation of concentration / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		11.85	
Relative standard deviation / %		1.23 %	
Combined standard uncertainty (u_c) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		13.25	
Coverage factor(k)		2	
Expanded uncertainty (U) at 95 % confidence level / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		26.49	
Relative uncertainty / %		2.75 %	

Table 13. Analysis results of KRISPP CRM 113-01-P03 by INAA.

Element	Irradiation	Energy (keV)	Unit(mass fraction)	INAA results		IDMS/ICP/OES results	
				Value	U	Value	U
As	long	559.1	mg/kg	119	3	123	3.6
Cd	short	336.25	mg/kg	15.8	1.6	14.5	0.3
Cr	long	320.1	mg/kg	149.8	8.8	146.0	2.3
Zn	long	1115.52	mg/kg	149.8	7.6	148.8	8.5

Table 14. Analysis results of KRISPP CRM 113-01-P05 by INAA.

Element	Irradiation	Energy (keV)	Unit(mass fraction)	INAA results		IDMS/ICP/OES results	
				Value	U	Value	U
As	long	559.1	mg/kg	753	23	773	28
Cd	short	336.25	mg/kg	102	11	96.6	3.0
Cr	long	320.1	mg/kg	960	56	976	33
Zn	long	1115.52	mg/kg	963	26	994	39

Table 15. Analysis results of CRM BCR-680 (high level) by INAA as control sample

Element	Irradiation	Energy (keV)	Unit(mass fraction)	INAA results		Cert. values	
				Value	u	Value	U
As	long	559.1	mg/kg	30.5	0.22	30.9	0.7
Cd	short	336.25	mg/kg	155.6	1.50	140.8	2.5
Cr	long	320.1	mg/kg	112.9	0.92	114.6	1.9

제4절 결론

인증표준물질은 사용자가 생산한 측정 결과의 정확도 및 측정방법의 유효성 평가, 측정기기의 검정곡선 작성 및 교정에 사용한다. 특히 화학분석 등에서 매질효과에 의한 간섭 등을 측정절차에서 효과적으로 배제하였는가를 검증하는데 유용하다. CRM의 인증값은 현장 측정 결과의 소급성 확립은 물론 신뢰성과 직결되므로 그 정확성이 최우선이다. 본 연구에서는 시료의 화학적 전처리 과정이 필요 없는 비파괴, 동시다원소 분석 방법인 중성자방사화분석법(INAA)을 이용한 PP CRM 2종의 분석결과는 관리용 시료인 BCR 인증값과 잘 일치된 결과를 보이고 있어 본 연구원 CRM의 인증값 부여에 이용될 수 있을 것으로 판단된다. 또한 인증표준물질을 품질 관리용 시료로 사용하여 시험분석의 신뢰성 및 시험기관의 품질시스템 확립에 기여함과 동시에 측정기술 보급을 통한 국내산업 활성화 및 국제경쟁력을 높일 수 있다. 특히 국제교역에서의 제품 환경규제가 중요한 국제무역장벽으로 작용하고 있는 현실에서 전기전자제품 및 자동차의 교역량이 매우 큰 우리나라에서는 적극적으로 대처해야 할 주요 현안이다. 본 연구를 통해 개발되는 유해금속 측정용 플라스틱 CRM은 국내 유해금속 측정결과 신뢰성을 향상시키는 주요 도구로 이용될 것이다. 본 연구에서 확립한 NAA 방법은 현재까지 IDMS나 ICP/OES와 같은 습식분석법에만 의존하였던 CRM 인증값의 정확성을 한층 더 향상시킬 수 있게 되었으며, 표준물질 인증은 물론 핵심측정국제비교(Key Comparison, KC)에도 유용하게 활용되어 본 연구원의 CMC list 확장에도 기여하게 될 것이다.

그러나 하나로의 원활한 운영과 조사공 내에서의 중성자속밀도 균질화는 정확한 방사화분석 결과 산출을 위해 해결되어야 할 선결 요건이다. 본 연구의 결과는 방사화 분석 전용 조사공이 아닌 IP hole을 이용하였다. 앞으로는 하나로 및 방사화분석용 조사공이 정상적으로 잘 가동되어 연구 수행 일정에 영향을 주지 않기를 바란다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 연구목표 달성도

번호	세부연구목표	달성내용	달성도 (%)
1	표준물질 인증 기술 확보	- Comparator/INAA method를 이용한 폴리프로필렌 최적 분석법 확립 - 불확도 요인 정밀평가 및 최소화	100 100
2	폴리프로필렌 CRM 2종 인증	- INAA에 의한 유해금속 As, Cd, Cr, Zn 등 인증 완료	100

2. 관련분야에의 기여도

국제교역에서의 제품 환경규제가 중요한 국제무역장벽으로 작용하고 있는 현실에서 전기전자제품 및 자동차의 교역량이 매우 큰 우리나라에서는 적극적으로 대처해야 할 주요 현안이다. 본 연구를 통해 개발되는 유해금속 측정용 플라스틱 CRM은 국내 유해금속 측정결과의 신뢰성을 향상시키는 주요 도구로 이용되고 더 나아가 수출경쟁력을 높이는 역할을 하게 될 것이다. 한편 최상위 비교분석법인 INAA방법을 국가측정 표준기관인 본 연구원에서 확보하게 됨으로써 선진외국과 대등한 수준의 신뢰성을 가지는 인증표준물질 개발이 가능하게 되었으며, 본 연구원에서 참여하고 있는 핵심측정 국제비교(KC)에도 활용되어 최고측정능력 영역 확장에 기여하게 될 것이다. 국제적 수준의 인증표준물질을 보급함으로써 국내 화학측정 결과의 소급성과 국제적 동등성을 확보하게 되고, 이는 국내 생산 제품의 품질향상과 수출경쟁력 향상에 기여하게 될 것이다. 또한 최근 국민적 관심사가 되고 있는 중금속 오염 측정결과의 신뢰성을 향상시키게 됨으로써 환경오염에 대한 국민불안감을 줄일 수 있게 될 것이다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 확립된 INAA 분석기술이 표준물질 인증 및 핵심측정국제비교(KC)에 중요한 최상위비교분석법으로 활용될 것이다. 개발된 인증표준물질은 제품환경규제와 관련하여 국내 기관 및 산업계 시험실에서 실시하고 있는 유해 규제금속 측정의 정확도 향상 및 측정방법의 유효성 확인에 활용될 것이다. 또한 개발된 CRM은 대외 보급 전에 국내 전기 전자 및 자동차 관련 시험실, 국가공인시험실(KOLAS)을 대상으로 한 숙련도시험¹⁰ 시료로도 제공되어 각 시험실 결과의 신뢰성 및 품질시스템 평가에도 활용될 예정이다. 또한 확립된 INAA방법은 최상위 비교분석법으로서 국제적 수준의 인증표준물질 인증에는 물론 국가측정표준기관간 핵심측정국제비교(KC)에도 활용될 것이다.

제 6 장 참고 문헌

1. Official Journal of the EU, 2003 *Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the Restriction of the Use of Hazardous Substances (RoHS) in Electrical and Electronic Equipment L37/19*, 2003.
2. EC Environment Directorate-General XI, 1998 *Proposal for a Directive on Waste from Electrical and Electronic Equipment (WEEE) 3rd draft version*, 1998.
3. W. May, R. Parris, C. Beck, J. Fassett, R. Greenberg, F. Guenther, G. Kramer, S. Wise, T. Gills, J. Colbert, R. Gettings, B. Macdonald, "*Definitions Terms and Modes at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements.*", NIST Special Publication 260-136, 2000, .
4. T. Weizhi, N. Bangfa, W. Pingsheng, C. Lei, Z. Yangmei, *Accred. Qual. Assur.*, 6, 488, 2001.
5. P. Bode, E. A. De Nadai Fernandes, R. R. Greenberg, *J Radioanal. Nucl. Chem.*, 245, 109, 2000.
6. A. Vertes, S. Nagy and Z. Klencsar(eds.); *Handbook of Nuclear Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Netherland, 3, 303-362, 2003
7. Jin Seok Kim, et al., *Research Report KRISS/IR-2006-048*, Korea Research Institute of Standards and Science, Taejeon, Korea, 2006.
8. ISO, *Guide to the Expression of Uncertainties in Measurement*, International Standards Organization, Geneva, 1993.
9. *Certificate of Analysis of Certified Reference Material BCR-681(Trace elements in Polyethylene(high level)*, *Institute of Reference Materials and Measurements(IRMM)*, Geel, Belgium, 2000.
10. K. H. Cho, M. C. Lim, H. S. Min, M. S. Han, H. J. Song and C. J. Park, *Anal. Sci. & Tech.*, 20, 183-192, 2007.

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. 관리번호	2. 수행부서 삶의질표준부	3. 발행일 2007. 10.
4. 제목/부제 중성자방사화분석법을 이용한 유해성분 측정용 PP CRM 인증				7. 주제분야
5. 저자(공저자) 조경행, 박광원, 민형식		8. 수행기관 보고서번호 KRISS/IR--2007-052		
6. 수행기관(KRISS 이외의 공동 혹은 위탁연구기관)		9. 계약번호		
		10. 자료내역 2006년도 보고서		
11. 위탁기관				
12. 보충사항 (관련업무를 기록한다)				
13. 초록(주요 참고문헌이나 관련문헌이 있을 경우 여기에 명시한다) <p>인증표준물질의 인증값은 일반적으로 다른방법 (들)에 의해 적합성이 확인된 단일 최상위분석법을 사용하거나 엄밀하게 평가된 독립된 두 가지 이상의 방법을 사용하여 확정된다. 중성자방사화분석법은 시료분해과정에서 발생될 수 있는 여러 가지 오차요인 가능성을 줄일 수 있기 때문에 인증값을 결정하는데 있어 중요한 역할을 한다.</p> <p>본 연구에서는 화학측정에서 중요한 최상위비교분석법의 하나인 비교표준체 중성자방사화분석법 (INAA)을 확립하였다. 그리고 확립된 INAA법을 2중 폴리프로필렌 인증표준물질 중 4개 원소 (As, Cd, Cr, Zn)의 인증에 적용하였다. 인증값의 불확도는 측정에서 불확도 표현지침인 ISO Guide에 따라 산출하였다. 대부분 원소의 인증 결과가 IDMS 및 ICP/OES 결과와 확장불확도 내에서 잘 일치하였다.</p>				
14. 키워드(6~12개) 중성자방사화분석법, 인증표준물질, 인증, 불확도, 유해원소, 폴리프로필렌, 유해물질사용제한				
15. 배포구분		16. 해제기간 2007 년 월 ~ 년 월		17. 면수 36
				18. 가격

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. REPORT NO.	2. PERFORMING LAB. KRISS	3. REPORT DATE Oct. 2007
4. TITLE/SUBTITLE Certification of PP CRMs for the Hazardous Elements using Neutron Activation Analysis Methods			7. SUBJECT CATEGORY	
5. AUTHOR (S) Kyung Haeng Cho, Kwang Won Park and Hyung Sik Min		8. PERFORMAING ORGANIZATION REPORT NO KRISS/IR--2007-052		
6. PERFORMAING ORGANIZATION NAME		9. CONTRACT OR GRANT NO.		
		10. TYPE OF REPORT 2006 annual report		
11. SPONSORING ORGANIZATION				
12. SUPPLEMENTARY NOTES				
13. ABSTRACT <p>The certified values in a CRM are usually determined by using a single primary method with confirmation by other method(s) or using two independent critically evaluated methods. Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) plays an important role in the determination of certified values as it can eliminate the possibility of common error sources resulting from sample dissolution.</p> <p>In this study the comparator INAA which is one of the important primary relative method in chemical metrology have been established. And INAA procedure were applied to certification of four elements (As, Cd, Cr and Zn) in two polypropylene CRMs. The uncertainty of the certified value was estimated by ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement. Most of the elemental certified results were good agreed to IDMS and ICP/OES values within the expanded uncertainties.</p>				
14. KEYWORDS Instrumental neutron activation analysis, certified reference material, certification, uncertainty, hazardous elements, polypropylene, restriction of hazardous materials(RoHS)				
15. CLASSIFICATION	16. SCHEDULE OF DECLASSIFICATION 2007		17. NO. OF PAGES 36	
			18. PRICE	