大韓環境工學會誌・論文 - Original Paper - 1123～1131. 2008.

기기 중성자방사화분석을 이용한 대기 중 PM2.5 내 Arsenic 농도 분석의 측정 불확도

임종명・이진홍†,*・문종화・정용삼

한국원자력연구원 중성자과학연구부・*충남대학교 환경공학과

(2008년 6월 2일 접수, 2008년 11월 3일 채택)

Measurement Uncertainty of Arsenic Concentration in Ambient PM2.5 Determined by Instrumental Neutron Activation Analysis

Jong-Myoung Lim・Jin-Hong Lee†,*・Jong-Wha Moon・Yong-Sam Chung*

Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute
**Department of Environmental Engineering, Chungnam National University*

ABSTRACT : In this study, measurement uncertainty of instrumental neutron activation analysis was evaluated for ambient As concentration in PM2.5. Expanded uncertainties of the measurements were calculated by applying both ISO-GUM approximation and Monte Carlo Simulation(MCS). The estimate of As concentration on a specific day by the Monte Carlo Simulation differed from that of ISO-GUM approximation by less than 4%. Relative expanded uncertainties of As concentrations from a total number of 60 PM2.5 samples were also estimated to be more or less than 10% with 95% confidence level using the Monte Carlo Simulation. Sensitivity test of the measurement uncertainties showed that γ-ray counting error(62.3%), efficiency(18.5%), air volume(12.3%), neutron flux(2.3%), and absolute gamma-intensity(1.8%) are major factors of uncertainty variations.

Key Words : *Measurement uncertainty, Arsenic, INAA, Monte Carlo simulation, ISO GUM*

요약 : 본 연구는 대기 중 PM2.5의 미량금속 중 As을 중성자방사화분석법을 이용하여 분석할 때 발생되는 측정불확도를 ISO GUM 방법과 MCS 방법을 모두 적용하여 비교, 평가하였다. 불확도의 요인은 ISO GUM을 엄격하게 준용하여 파악하였으며 특정일에 채취된 PM2.5 내 As 농도에 대해 두 방법의 계산 결과가 4% 미만으로 크게 다르지 않는 것으로 나타났다. 연구기간 중 채취된 총 60개의 PM2.5 시료에 대해 As 농도의 확장불확도를 역시 MCS 방법을 이용하여 산출하였는데, 연구지역에서의 As의 개별 농도값에 대한 95% 신뢰구간의 확장불확도는 대부분 10%의 범위에서 존재하는 것으로 나타났다. 확장불확도에 대한 표준불확도 요인의 기여율은 계측통계오차(62.3%), 검출효율(18.5%), 시료 채취 시 유량(12.3%), flux 변동(2.3%), 특정감마선 방출률(1.8%) 등의 순으로 크게 나타났다.

주제어 : 측정불확도, Arsenic, 중성자방사화분석, Monte Carlo simulation, ISO GUM

1. 서 론

측정의 목적은 측정량의 값을 결정하는 것이고, 측정을 하기 위해서는 먼저 측정량, 측정방법, 측정절차들을 적절히 정의하고 명시하여야 한다. 일반적으로 측정결과는 측정량의 값에 대한 근사 값 또는 추정 값일 뿐이므로, 그 값에 대한 불확도가 함께 명시될 때에 비로소 완전해질 수 있다. 불확도는 측정결과의 품질을 정량적으로 표시한 것으로써 측정결과의 신뢰성을 나타내기 위하여 의무적으로 사용되어야 하는데, ISO (International Organization for Standard)에서 1993년에 발행한 측정 불확도 표현지침서(GUM, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements)에 따르면 불확도는 측정결과와 관련하여, 측정량을 합리적으로 추정한 값의 분산 특성을 나타내는 파라미터로 정의되어 있다.[1] ISO GUM에 따른 불확도 평가(uncertainty evaluation)과정은 엄격하여 기존의 품질 관리 및 보증 기법들과 다르기 때문에, 기존의 품질관리 및 보증방법을 이용하는 경우 측정값의 불확도를 정해진 방법에 따라 평가하는데 어려운 점이 있다. 따라서 정도관리와 불확도를 평가하기 위해 각 분석 방법에 대한 불확도 산출방법이 예시되어야 하고 정도관리기법을 적절한 수준에서 수정, 보완하여 불확도 평가와 병행, 이용할 수 있는 방법의 연구가 필요하다.[2]

일반적으로 GUM에 따라 측정 결과의 합성표준불확도를 구하기 위해서는 불확도의 전파법칙을 이용하여 입력량들의 표준불확도를 측정량의 합성표준불확도로 합성하게 되는데 대부분의 경우 계산의 간편성을 위해 Taylor의 1차급수식을 사용하게 된다. 그러나 이러한 방법은 수식에 비선형성이 크게 존재하거나 입력량에 비해 입력량의

† Corresponding author
E-mail: jinlee@cnu.ac.kr
Tel: 042-823-7546 Fax: 042-822-5610

표준불확도가 매우 큰 경우 계산상의 오차를 유발하게 된다.[3,4] 이러한 오류는 여러 가지 요인에 의해 발생하는데 대표적인 요인으로는 GUM의 확장불확도 접근방식이 중심극한정리(central limit theorem)를 바탕으로 결과값의 확률밀도함수(PDF, probability density function)를 정규분포(Gaussian distribution)로 가정하기 때문이고, 또 하나는 유효자유도(effective degree of freedom)를 계산할 때 B형 불확도 요인(B Type uncertainty)의 자유도 산출 방법이 명확하지 않기 때문이다. 이러한 오류를 제어하기 위해 ISO에서는 각 입력량의 분포를 확장하여 불확도를 산출하는 방법으로 Monte Carlo Simulation (MCS)을 도입하였다.[5,6]

대기 중 PM2.5의 미량원소들은 토양, 자동차, 화석연료의 연소, 생활폐기물 소각로 또는 금속제련 등의 다양한 오염원에서 발생되어 발생원 주변뿐만 아니라 장거리를 이동하여 환경에 영향을 주고 있다. 장기적인 모니터링을 통해 확보한 미량원소의 화학적 특성은 인체 위해도 평가, 오염원 확인 및 기여도 평가, 오염원의 장거리 추적 평가, 비용-효과적인 대기오염 관리 등을 위해 필수적인 정보로 기능한다. 따라서, 미량원소의 정확한 분석은 매우 중요하며 이를 위해 객관적으로 인정받을 수 있는 표준화된 일상적인 분석법의 확립이 시급하다. 본 연구에서 이용한 기기중성자방사화분석(INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis)은 고체 시료의 다원소 분석을 비파괴적인 방법으로 수행하기 때문에 대기 중 PM2.5의 다원소 분석에 광범위한 적용능력을 갖고 있다. INAA의 분석감도와 검출한계는 Al, As, Co, Cr, Mn, Fe, Sc, Se, V, Zn, halogen 및 rare earths와 같은 원소에 대해서 매우 탁월하며 INAA에 의해서 PM2.5에서 측정할 수 있는 원소의 수는 As, Cr, Sb, Se, V, Zn 등을 포함하여 30～40 종이다.[7～10] INAA의 장점과 특징은 높은 감도, 다원소 및 비파괴분석능력과 대기입자에 대해 실질적인 매질효과가 없다는 점이다. 특히, 고체 시료의 원소 분석 시 가장 큰 오차요인이 되는 화학적 전처리 과정을 거치지 않아 원소농도의 정확도를 크게 향상시킬 수가 있으므로 대기입자의 원소분석에 대한 적용성이 매우 뛰어나다. 따라서, 본 연구는 대기 중 주요 미량금속을 INAA를 이용하여 정량할 때 발생될 수 있는 불확도 요인을 ISO GUM의 규격을 엄격하게 준용하여 파악하고, 주요 인체발암물질인 As을 대표적인 예로 삼아 Taylor의 1차급수식을 이용한 ISO GUM 방법과 MCS 방법을 적용하여 불확도를 평가하고 두 방법에 따른 차이를 비교하고자 한다. 또한 실제 채취한 60개의 PM2.5 시료에 대하여 측정불확도를 평가하고 차후의 품질관리를 위한 자료로서 분석 품질향상의 우선순위를 결정하기 위해 불확도 추정값에 대한 표준불확도의 기여도를 추정하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험방법

대기 중 PM2.5 시료는 대전 3,4공단의 동쪽 끝에 위치한 대전 목상초등학교의 3층 옥상(지상 12 m)에 설치한 Gent SFU air sampler를 약 18 L/min으로 운전하여 시료당 공기량이 약 26 m^3가 유지되도록 채취되었다. 여지는 기계적 강도가 강하고 미량원소에 대해 화학적으로 매우 적은 바탕농도를 갖고 있어 미량원소의 분석에 효율적이며, 미세영역의 입자 채취에 효율적인 polycarbonate membrane 여지(Φ47 mm, 0.4 μm pore size, Nuclepore)를 사용하였다. 분진을 채취한 여지는 항온(25℃), 항습상태(50%)의 저장고에서 1일간 보관한 후 전기적 하전을 중화시키기 위해 ^{210}Po 선원을 넣어 둔 저울(readability: 1 μg, Mettler Co.)에서 칭량한 후, 시료분석 전까지 데시케이터에 보관하였다. 시료는 2002년 5월 21일부터 2002년 12월 6일까지 24시간씩 총 60개를 채취하였다. 채취된 분진량은 약 0.2～1.2 mg 정도로 매우 적은 수준이었다.

INAA는 원자로의 열중성자에 시료를 조사할 때 표적 내 일부 핵이 방사성 동위원소로 변환할 것이라는 사실에 기초한다. 방사성 동위원소는 특정 에너지와 세기의 감마선을 방출하면서 특정 속도로 붕괴하는데 이 감마선을 측정하여 미량원소를 정성, 정량적으로 분석한다. 분석시료의 방사화를 위하여 한국원자력연구소의 연구용원자로(HANARO)의 중성자 조사시설(NAA hole #1)을 이용하였으며, 조사시 열중성자속(thermal neutron flux, Φ_{th})은 2.95×10^{13} n/cm^2 · sec 수준이었다. 모든 시료는 조사시간 동안의 중성자속 차이 등에 영향을 받지 않게 동일한 기하학적 조건에서 조사하여 분석오차를 최소화시켰으며, 정확한 중성자속과 변동을 측정하기 위하여 Al-Au activation wire (Al 99.99%, Reactor Exp.)를 사용하였다. 방사능 계측에 사용한 고순도 게르마늄 반도체 검출기(EG&G ORTEC)는 25% 상대검출효율, ^{60}Co의 1332 keV에서 1.85 keV FWHM, peak to Compton ratio가 45 : 1이며, 10 cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연 방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화 하였고, 데이터 수집 및 해석을 위해 16k-Multichannel analyzer를 사용하였다. 또한 에너지 및 검출효율을 교정해주기 위해 NEN사의 디스크형 표준 복합선원(NIST traceable, 에너지 교정 표준불확도: < 0.1%, 검출효율 표준불확도: < 3%)을 사용하였으며 지발감마선의 측정 및 분석, 에너지와 검출효율 검정을 위해 Gamma Vision (EG&G ORTEC) 프로그램을 이용하였다. INAA의 분석 조건과 과정은 참고문헌에 자세히 제시되어 있다.[11,12]

2.2. 불확도 평가방법

2.2.1. GUM method[1]

GUM에 의한 불확도 평가방법은 불확도 전파법칙과 중심극한정리에 근거하며 측정모델, 즉 식을 설정함으로써 시작되고 모든 불확도 요인의 계산은 식에 나타난 변수가 기본이 된다. 최종 측정량 Y의 추정값(y)이 입력량 x_1, x_2, x_3, ..., x_n에 의해 계산되어 진다면, 다음의 식 (1)과 같은 모델을 정립할 수 있다.

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n) \quad (1)$$

여기서 입력량 x_n은 측정과정 중 측정결과에 유의한 영향을 미치는 요인 뿐 아니라 사용되는 모든 물리, 화학적 특성이 포함되어야 한다. 각 입력량에 상응되는 불확도를 표준불확도(standard uncertainty)라 하며 다음의 두 가지 평가 방법이 있다. A형 평가는 일련의 관측값에 대하여 통계적인 분석에 의하여 불확도를 구하는 방법이며, B형 평가는 경험이나 다른 정보에 근거하여 가정한 확률분포로부터 표준편차 상당량으로 나타내는 것이다. 합성표준불확도(combined standard uncertainty)는 여러 다른 입력량의 표준불확도를 합성한 것인데, 각 입력량의 변화에 따른 영향을 고려하여 입력량의 분산과 공분산을 나타내는 각 항을 합한 값의 양의 제곱근이며 불확도 전파법칙에 따른 Taylor 1차 급수식인 식 (2)를 적용하여 계산한다. 식 (2)에 표현된 Taylor 1차 급수식은 모델식 f의 비선형성이 매우 적어 무시될 수 있거나 x_i의 확률밀도함수가 대칭형태(symmetric distribution)를 유지할 때에는 계산방법에 따른 오차가 발생하지 않을 수 있다.

$$u_c^2(y) = \sum(\partial f/\partial x_i)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (2)$$

여기서 $u_c(y)$는 합성표준불확도, $u(x_i)$는 각 입력량 x_i에 대한 표준불확도이다. 또한 식 (2)의 편도함수는 감도계수(sensitivity coefficient)로 x_i의 변화에 대한 y의 변화를 나타내고 이 후 확장불확도의 기여도 계산에 사용된다. 불확도를 고려한 측정결과는 $Y = y \pm ku_c(y)$로 표현하는데 여기서, 확장불확도($ku_c(y)$, expanded uncertainty)는 측정량을 합리적으로 추정한 값의 분포를 대부분 포함할 것으로 기대되는 측정결과의 구간을 정의하는 양이며 구간의 신뢰 수준에 따른 범위를 의미한다. GUM에서는 중심극한정리에 근거하여 최종 결과값 Y를 정규분포로 가정함으로써 확장불확도 값이 저평가 될 수 있다. 포함인자(coverage factor, k)는 확장불확도를 산출하기 위해 합성표준불확도에 곱하는 계수인데, Welch-Satterthwaite 근사식을 이용하여 계산한다. 최종 결과의 유효자유도가 10 보다 상당히 클 때, 95% 또는 99% 신뢰수준의 값으로써 2 또는 3을 사용할 수 있으나 유효자유도와 신뢰수준에 따라 t 값을 이용하는 것이 추천된다. GUM 방법을 이용한 불확도 계산 방법은 참고문헌[13,14]에 자세히 나타나 있으며 본 연구에서는 상용 불확도 계산프로그램인 PUMA (KISCOM, Ver. 2.0)를 이용하여 계산하였다.

2.2.2. Monte Carlo Simulation method

GUM의 불확도 평가방법은 포함인자를 결정할 때 가장 큰 오류가 발생하는데, 이는 GUM의 확장불확도 접근방식이 중심극한정리를 바탕으로 결과값을 정규분포로 가정하고 유효자유도를 계산할 때 이용되는 B형 불확도 요인의 자유도 산출이 명확하지 않기 때문이다. 그러므로 GUM의 불확도 평가방법은 1) 입력량의 표준불확도 분포가 강하게 비대칭일 때; 2) 모델식 f의 비선형성이 매우 클 때; 3) 입력량의 표준불확도가 입력량에 비해 매우 클 경우; 4) 측정량 Y의 확률밀도함수가 비대칭일 때 불확도 평가값에 대한 오류를 배제 할 수 없게 된다.[4,5] MCS는 입력량 변수의 확률분포로부터 반복적으로 계산하는 방법이며, 이로 인해 변수들의 가변성과 불확실성을 모두 결과에 내포시킬 수 있다.[15] 또한, 모든 입력량의 분포 형식을 고려하여 일양분포의 난수(uniform random number)를 발생시켜 불확도를 확장하기 때문에 GUM의 근사법과 달리 오류가 존재하지 않는다.[5] 측정량 Y의 분포를 도출하기 위해 사용되는 MCS 방법은 측정 모델을 통하여 입력되었던 변수의 분포를 확장함으로써 측정값의 추정치(y), 불확도(u(y)), 측정값의 신뢰구간(coverage interval for value of Y)을 얻을 수 있다. 특히 계산 오류를 크게 발생시킬 수 있는 위의 4가지 경우에는 정확한 측정량 Y의 분포를 도출 할 수 없기 때문에 필히 사용되어야 하는 방법이다. MCS 방법의 장점은 측정식의 비선형성과 관계없이 적용이 가능하고 측정량 Y의 분포를 가정하지 않아도 되며 이에 따라 유효자유도를 계산하지 않으므로 계산결과의 신뢰성이 확보된다는 것이다.

MCS 방법은 근본적 원리와 일련의 평가과정에서 GUM의 평가 방법과 일치한다. 그러나 MCS 방법은 측정량의 모델식에 대입되는 입력량들의 분포 특성을 추가로 파악하여야 한다. 본 연구에서는 Crystall ball (Dicisioneering, ver. 8.0)을 이용하여 정의된 확률분포에 따라 Latin-hyper cube 반복 sampling을 통한 일양분포의 난수를 반복적으로 추출한 후, 선택된 난수들을 모델식 f에 적용하였으며 수렴값에 따른 변동을 배제시키기 위해 10,000회 반복계산을 수행하였다. 계산결과의 분포 값으로 부터 95% 신뢰수준의 범위의 시종점을 나타내는 2.5 분위수와 97.5 분위수를 계산하고 두 값의 차를 1/2하여 95%의 신뢰수준의 확장불확도로 산출하였다.[16]

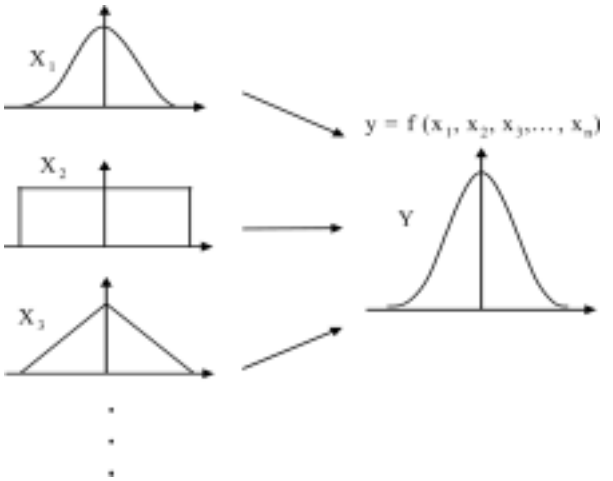

Fig. 1. Demonstration of the propagation of the distribution by Monte Carlo Simulation (MCS).

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 모델식 설정

전술한 바와 같이 GUM에 의한 불확도 평가방법은 측정모델, 즉 식을 설정함으로써 시작되고 모든 불확도 요인의 계산은 모델식에 나타난 변수를 바탕으로 한다. 따라서, 다음과 같은 최종적으로 대기 중 미량원소의 농도를 산출하는 두 개의 모델식을 설정하였다. 대기분진 시료 중 미량원소의 농도 정량 방법은 INAA를 이용하여 함량을 정량하는 식 (4)와 함량을 대기 중 농도로 환산하는 식 (3)으로 이루어진다. 식 (4)는 INAA의 절대법의 기본 방사능 생성식으로 감마선 측정값과 핵 파라미터들로 구성되어 있다.

$$C = \frac{(C_m \times M_f) - F_B}{V_S} \tag{3}$$

$$C_m = \frac{A\,M}{W N_A f\, I_r \Phi_{th} \sigma \varepsilon S\, D} \times 10^9 \tag{4}$$

where C = airborne elemental concentration (ng/m^3)
M_f = filter mass after sampling (mg)
F_B = elemental concentration of blank filter (ng)
V_S = air volume passed on filter (m3)
C_m = mass fraction of sample filter (ng/mg)
A = counting intensity of gamma-ray (n)
M = molar mass (g/mol)
W = sample mass (mg)
N_A = Avogadro number (n/mol)
f = isotopic abundance (%)
I_r = absolute gamma-intensity (%)
Φ_{th} = thermal neutron flux (n/cm^{2}s)
σ = activation cross section for neutrons (cm^2)
ε = counting efficiency of gamma-ray (arbitrary unit)
S = saturation factor, $1\text{-}exp(-\lambda t_i)$
D = decay factor, $exp(-\lambda t_d)$
t_i = irradiation time (hr), t_d = decay time (hr)

3.2. 불확도 요인

GUM과 MCS 방법 모두 모델식 설정과 표준불확도 요인 및 그 값을 추정하는 것으로부터 시작되므로 불확도 요인을 파악하는 것은 매우 중요한 과정 중 하나이다. INAA를 이용하여 대기분진내 금속 농도를 정량하는 과정 중 발생되는 불확도 요인은 Fig. 2의 cause-effect diagram으로 파악할 수 있다. 우선 시료의 채취과정에서 발생될 수 있는 요인과 분석과정에서의 주요 불확도 요인으로 분류되며 분석과정 중 불확도 요인은 시료준비, 조사과정, 방사선 계측, 그리고 계산에 필요한 핵데이터 요인으로 크게 분류할 수 있고, 각각의 요인에는 많은 세부적인 요인들이 존재한다.

다음의 Table 1에 설정된 모델식을 사용하여 금속원소의 농도(ng/mg)를 산출할 때 발생되는 각 요인별 입력값, 표준불확도, 확장식과 분포, 자유도, 상대불확도(RSU(%), relative standard uncertainty)를 2002년 11월 18일에 채취된 시료 중 As분석을 대표적인 예로 나타내었다. 모델식 (4)의 분석 과정에 따라 표준불확도와 그에 동반되는 자유도, 분포 선정 방법을 자세히 살펴보면 분석에 사용된 시료의 질량(W)은 3회 반복 측정하여 평균(8.139 mg)과 표준오차(standard error of the mean, 0.009 mg)를 구하였고, 이에 따라 자유도 2, 정규분포로써 RSU는 0.11%로 계산된다. 또한 저울의 직선성에 따른 불확도(W_1)는 기기 공급자에 의해 계산된 기기 교정성적서에 의해 산출되는데 성적서에 명시된 기기의 선형성은 ±0.01mg으로 이 경우 표준불확도는 사각형분포에 의한 100% 신뢰수준으로 간주하여 $\sqrt{3}$으로 나눈 값(0.006 mg)으로 산정되며 자유도는 50으로 산출되었다. 이와 같은 B형 불확도 표현방법은 참고문헌[14,17]에 자세히 나타나 있다.

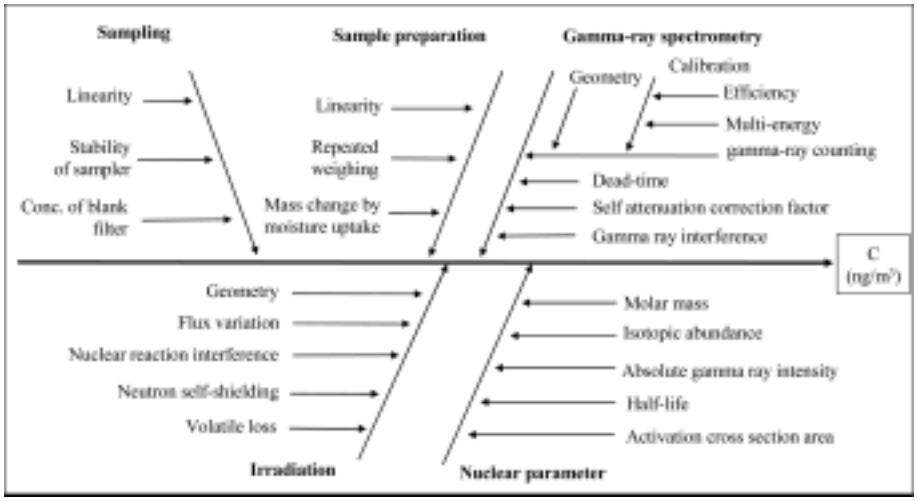

Fig. 2. Cause-effect diagram of uncertainty sources for airborne metal concentration determined by INAA.

준비된 시료를 중성자 조사할 때 발생되는 불확도 요인은 여러 종류로 분류할 수 있으나 가장 큰 요인으로 작용하는 시간에 따른 flux 변동(ϕ_0)과 조사위치의 변화(ϕ_1)로 크게 나타낼 수 있다. Flux 변동(ϕ_0)은 flux monitoring 결과의 평균(2.95×10^{13} n/cm^{2}s)과 표준오차(2.15×10^{11} n/cm^{2}s)로 계산되었으며 실험횟수 10으로 자유도 9, 분포는 정규분포를 따른다. 한편, 중성자조사에 사용된 NAA hole #1의 열중성자와 열외중성자의 비를 나타내는 카드뮴비(R_{Cd})가 약 250으로 열중성자가 매우 크며 As-76의 열 및 열외중성자 반응단면적을 고려하면 열외중성자에 의한 핵반응 오차는 0.1% 이하로 무시할 정도이다. 조사 위치에 의한 불확도(ϕ_1)는 일반적으로 크지 않은 것으로 보고되고 있으며[18] 최대 0.2%의 오차를 갖는 사각형분포로 가정하여 계산되었다. 계측오차는 각 감마선에너지의 피크에 대한 알짜계측수를 계산할 때 발생되는 통계적 오차를 의미하며 일반적인 알짜계측수의 계산에 이용되는 Covell 방법에 따라 바탕 계측수와 전체 계측수를 이용하여 계산된다.[19] 이 경우 감마선의 세기(A)와 계측통계에 의한 불확도(A_0)는 2.720 ± 0.082 n으로 RSU 3.0%이다. 일반적으로 감마선 계측통계의 확률분포는 계측률이 적을 때 포아송분포(Poisson distribution)를 계측률이 충분히 큰 경우는 정규분포를 보이는데, 이 경우에는 계측율이 1.0 cps 이상으로 커 정규분포를 사용하였다.[20] 또한 계측 위치에 의한 불확도(A_1)는 감마선의 계측시 사용되는 시료의 위치, 두께와 형상에 따라 계측값의 변화가 크게 발생될 수 있지만, Korun에 따르면 대기분진과 같이 시료의 형상이 매우 얇으며 원형인 것은 그 정도가 크지 않다.[21] 그러므로 계측위치에 대한 불확도는 최대 0.5%의 오차를 갖는 사각형분포로 가정하여 계산하였다. 검출효율에 의한 불확도(ε_0)는 표준선원을 계측한 값에 대해 Gaussian fitting을 이용하여 특정 검출피크에서 사용되는 검출효율의 값과 불확도를 계산하며 이 과정은 Gamma Vision에서 이루어진다. As의 검출에너지피

Table 1. Standard uncertainty components associated with As concentration on a specific day determined by INAA

Uncertainty component symbol		Uncertainty component identification	Expansion model					
			Value	Type	Standard uncertainty	DF*	Dist.**	RSU (%)
W		Sample mass (mg)	$W = W_0 + W_1 + W_2$					
	W_0	repeated weighing	8.139	A	0.009	2	N	0.1
	W_1	linearity of balance	0	B	0.006	50	R	0.1
	W_2	mass change by moisture uptake	generally negligible					
ϕ		Neutron flux (n/cm^{2}s)	$\phi = \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4$					
	ϕ_0	neutron flux variation	2.95×10^{13}	A	2.15×10^{11}	10	N	0.7
	ϕ_1	irradiation geometry difference	0	B	3.41×10^{10}	50	N	0.1
	ϕ_2	nuclear reaction interference	negligible in most cases except high uranium					
	ϕ_3	neutron self-shielding	generally negligible					
	ϕ_4	volatilization loss during irradiation	generally negligible					
A		Counting intensity of gamma-ray (n)	$A = A_0 + A_1 + A_2 + A_3$					
	A_0	counting statistics	2.7198	A	0.0817	50	N	3.0
	A_1	counting geometry difference	0	B	0.0078	50	R	0.3
	A_2	self attenuation correction factor	generally negligible					
	A_3	dead time effect	generally negligible					
ε		Counting efficiency	$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1$					
	ε_0	efficiency at specific energy peak	5.406×10^{-3}	A	1.081×10^{-4}	50	N	1.9
	ε_1	stability of detector during counting	negligible in most cases					
Nuclear parameter								
t1/2(ln2/λ)		half-life (hr)	26.320	B	0.152	50	R	0.6
f		isotopic abundance	1.0000	B	0.0058	50	R	0.6
I_r		absolute gamma-intensity	0.447	B	0.005	50	R	1.1
σ		activation cross section area (cm^2)	4.50×10^{-24}	B	2.60×10^{-26}	50	R	0.6
M		molar mass (g/mol)	74.9421	generally negligible				
N_A		Avogadro number (n/mol)	6.023×10^{23}					
t_i		irradiation time (hr)	4.0					
t_d		decay time (hr)	72.0					

* Degree of freedom

** N: Normal distribution; R: Rectangular distribution

Table 2. Standard uncertainty components associated with As concentration on a specific day determined by INAA

Uncertainty component symbol		Uncertainty component identification	Expansion model					
			Value	Type	Standard uncertainty	DF	Dist.	RSU (%)
C_m		Mass fraction of sampled filter (ng/mg)	according to Table 1					
M_f		filter mass after sampling	$W = M_{f0} + M_{f1} + M_{f2}$					
	M_{f0}	repeated weighing	15.848	A	0.021	2	N	0.1
	M_{f1}	linearity of balance	0	B	0.006	50	R	0.04
	M_{f2}	mass change by moisture uptake	generally negligible					
F_B		Concentration of blank filter (mg)	$F_B = F_{B0}$					
	F_{B0}	variation of concentration of blank filter	3.697×10^{-2}	A	2.257×10^{-3}	14	N	6.1
V_S		Air volume passed on filter	$V_S = V_{S0} + V_{S1}$					
	V_{S0}	linearity of volume meter	25.9	B	0.30	50	R	1.2
	V_{S1}	stability of flow rate during sampling	0	A	0.388	23	N	1.5

크 559 keV에서의 검출효율은 5.046×10^{-3}이며, 이때 발생되는 불확도는 95% 신뢰수준에서 2.119×10^{-4}로 표준불확도 값은 1.96으로 나누어준 1.081×10^{-4}이다.

INAA는 함량 결정을 위해 핵적 특성을 이용하는데, 이러한 계수값과 불확도는 IAEA[22] 또는 Firestone and Shirley[23]에 의해 제한된 원소들에 대해 제시되었다. 핵 파라미터 중 본 연구에서 이용한 절대법에 사용되는 계수는 반감기($t_{1/2}$), 동위원소 존재비(f), 특정 감마선 방출율(I_r), 열중성자 흡수단면적(□)과 같은데 이 중 가장 큰 요인은 특정감마선 방출율로 알려져 있다.[22] 본 연구의 예시에 사용된 As-76에 관한 핵적 특성 중 $t_{1/2}$, f, □의 값과 불확도는 핵데이타 베이스에 따라 조금씩 다르게 제시되며 대부분 1% 미만으로 나타나므로 각각 최대 ±1%의 상대오차를 갖는 사각형분포로 가정하고 Ir은 최대 ±2%로 가정하여 계산하였다.[18,24] 향후, 핵적 특성치의 불확도와 그 분포에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다. 나머지 분자량(M), 아보가드로 수(N_A), 조사시간(t_i), 감쇄시간(t_d)은 모두 무시할 만한 수준의 불확도를 나타내어 계산에 포함시키지 않고 계수로만 이용하였다. 이 중 분자량(M)의 불확도는 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)에 의해 주기적으로 산정되어 제시고 있는데, As 분자량의 상대불확도는 1.54×10^{-5}%로 매우 작은 수준이다.

Table 2는 INAA를 이용하여 분석된 원소의 농도를 대기중 농도로 환산하는 모델식(3)에 대해 불확도 요인을 확장한 것이다. 이 모델식에 포함되는 불확도 요인은 시료의 총무게(M_f), 바탕여지의 농도값(F_B), 시료채취에 사용된 유량(V_S)으로 나타낼 수 있으며 시료의 총무게(M_f)는 전술된 바와 같이 계산되며 바탕여지의 농도값(F_B)은 15개의 바탕여지 농도를 이용하여 계산한 합동표준편차(pooled standard deviation)를 사용하였다. 유량은 샘플러에 장착된 교정된 건조유량계를 사용하여 측정하였는데, 이에 포함될 수 있는 불확도 요인은 건조유량계 자체의 선형성과 시료채취 기간 중 발생할 수 있는 유량의 변화로 구분할 수 있다. 전자는 기기 성적서에 최대 ±2%의 오차를 제시하고 있으므로 사각형분포로 계산하였고, 후자는 1시간의 간격으로 유량의 변화를 측정하여 계산된 표준오차를 불확도 값으로 사용하였다.

3.3. 불확도 계산 결과의 비교

2002년 11월 18일에 채취된 PM2.5 시료의 As을 대상으로 Table 1과 2에 정리한 불확도 요인과 모델식을 사용하여 GUM과 MCS 방법에 따른 확장불확도를 산출하여 비교하였다. GUM 방법을 이용하여 계산한 결과, 합성불확도는 0.364 ng/m^{3}이고 이때의 유효자유도는 92이며 95% 신뢰구간에서 포함인자는 t-table의 값에 따라 1.988이다. 그러므로 분석값과 95%의 신뢰수준에서의 확장불확도는 8.309 ± 0.724 ng/m^{3}이다. Table 3과 Fig. 3은 MCS를 이용하여 불확도를 계산할 때 얻을 수 있는 정보이며, 이 중 50 분위수 값을 분석 농도값의 추정치로 산정하고 95%의 신뢰수준의 확장불확도는 계산결과의 분포 값으로 부터 2.5 분위수와 97.5 분위수 값의 차를 1/2하여 구하였다.

Table 4의 비교 결과를 보면, 두 방법의 계산 결과가 4% 미만으로 크게 다르지 않는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 3과 Table 4의 MCS 결과에서 볼 수 있듯이, As 농도의 확률밀도함수의 왜도가 0.092로 대칭분포를 이루며 모델

Table 3. Statistical summary for uncertainty of the As concentration evaluated by MCS

Statistics	Value	Percentiles	Value
Mean	8.316	0.0%	6.722
Median	8.309	2.5%	7.581
Standard deviation	0.383	5.0%	7.697
Variance	0.147	50.0%	8.309
Skewness	0.092	95.0%	8.958
Kurtosis	2.991	97.5%	9.085
Range	6.722 ~ 10.05	100%	10.05
Std. Error of the mean	0.001		

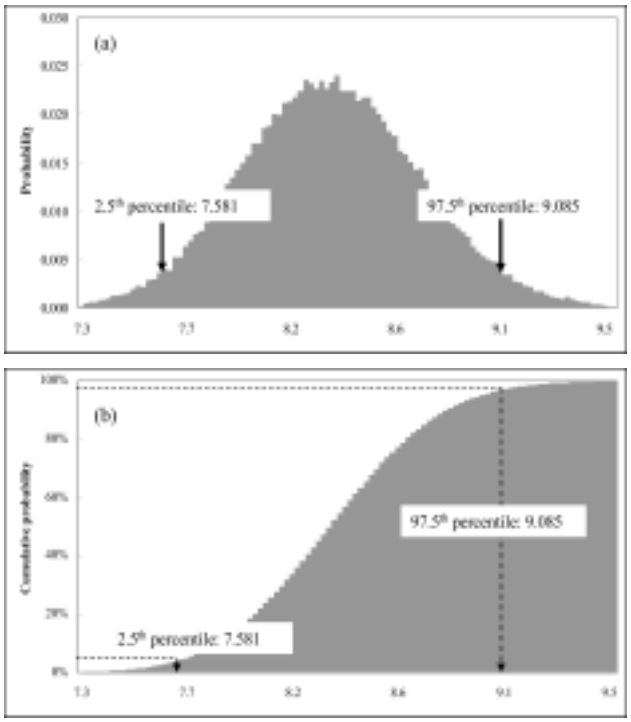

Fig. 3. (a) PDF and (b) cumulative PDF of As concentration obtained using MCS(scaled histogram) with 10,000 iterations.

Table 4. Expanded uncertainty of the As concentration evaluated by both GUM and MCS

Characteristics	GUM	MCS
Concentration (ng/m^3)	8.309	8.309
Combined standard uncertainty (ng/m^3)	0.364	0.383*
Degree of freedom	93	-
Coverage factor with 95% confidence interval	1.988	-
Expanded uncertainty (ng/m^3)	0.724	0.752
Relative difference (%)	-	3.7

* Combined standard uncertainty for the MCS was 1 standard deviation value of the PDFs

식의 비선형성이 크지 않기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 계산결과의 신뢰성이 보다 좋은 MCS 방법을 이용하여 2002년 11월 18일의 As 농도 분석 결과를 평가하면, 95% 신뢰수준에서 8.309 ± 0.752 ng/m^{3}로 상대불확도는 9.1%인 것으로 나타났다.

3.4. 불확도 평가

총 60개 시료의 As 농도의 확장불확도를 MCS 방법으로 모두 계산하여 농도에 대한 상대값으로 표현하면, Fig. 4와 같다. 또한 전체 시료에 대해 각 불확도 요인의 불확실성이 최종결과에 미치는 영향을 분산의 비율로써 나타낸 불확도 인자의 상대기여도 평가 결과는 Fig. 5와 같다. MCS 방법에서는 인자들에 대한 민감도 테스트(sensitivity test)를 이용할 수 있으며 이러한 평가 결과는 차후의 품질

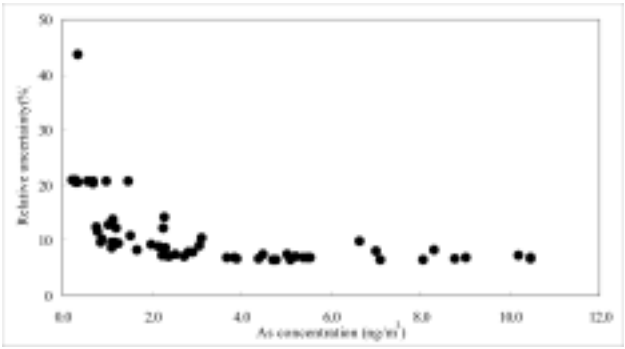

Fig. 4. Expanded uncertainties for As concentrations from a total number of 60 samples in the study area.

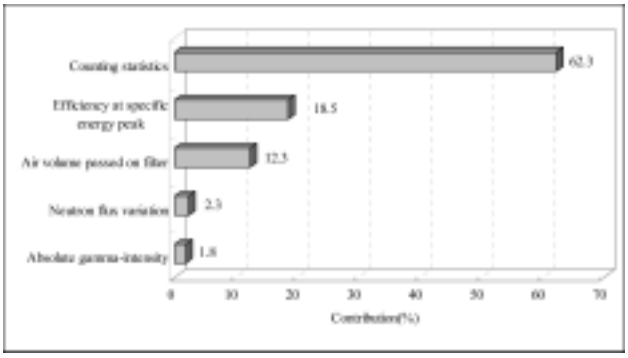

Fig. 5. Contributions of uncertainty components for the expanded uncertainties.

관리를 위한 자료로서 분석 품질향상의 우선순위를 결정할 수 있게 한다. Fig. 4에서 보면 As 농도 분석값의 상대확장불확도는 최대 43.7%, 최소 6.5%였으며 대부분 10%의 범위에서 존재하는 것으로 나타났다. 그 이유는 Fig. 5에 나타낸 것처럼, 확장불확도의 대부분(62.3%)이 방사능의 계측과정 중 감마선의 계측통계오차(A_0)에서 발생되는데 시료의 함량이 약 1.0 ng/m^3 이하의 매우 낮은 때를 제외하면 감마선 피크의 크기가 충분히 정량 가능한 상태로 나타나기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이, 불확도 추정값에 대한 표준불확도의 기여도 추정 결과, 계측통계오차(62.3%), 검출효율(18.5%), 시료채취 시 유량(12.3%), flux 변동(2.3%), 특정감마선 방출률(1.8%) 등의 순으로 크게 나타났다. 본 연구에서는 MCS 방법을 이용하여 As 농도를 대표적인 예로 하여 농도와 불확도를 계산하였는데, INAA로 분석하는 다른 원소들에 대해서도 특정원소의 특성 요인 값을 달리 하여 적용이 가능하다.

본 연구는 INAA를 이용하여 대기 중 금속성분 중 As을 분석할 때 발생할 수 있는 불확도 요인을 상세히 평가하였고 ISO-GUM 방법의 보완방법인 MCS를 이용하여 불확도를 실제 평가함으로써 불확도 평가방법을 확립하였다는 것에 그 의의를 두고 있다. 그러나 향후 MCS 방법에서 제한점으로 작용하는 표준불확도 요인의 분포설정과 핵적 특성치에 대해서는 지속적인 연구가 필요하다. 또한 본 연구에서 사용된 INAA 절대법보다 개선된 방법인 k_0-

표준화법을 이용하면 불확도 요인들이 감소하여 좀 더 신뢰성 있는 데이터를 획득 할 수도 있다.[24,25)]

4. 결 론

본 연구는 대전 3,4공단에서 2002년 5월 21일부터 2002년 12월까지 24시간씩 총 60개의 대기 중 PM2.5를 채취하고 인체발암금속인 As을 INAA를 이용하여 정량하였으며 이에 따른 측정불확도를 산출하기 위해 ISO GUM을 엄격하게 준용하여 불확도의 요인을 자세히 파악하였다. 또한 불확도의 계산 방법에 따른 오차를 최소화하기 위해 Taylor의 1차급수식(ISO GUM)방법과 MCS 방법을 적용하고 두 방법에 따른 차이를 비교하였는데, 특정일에 채취된 PM2.5 내 As 농도에 대해 두 방법의 계산 결과가 4% 미만으로 크게 다르지 않는 것으로 나타났다. 그리고 계산결과의 신뢰성이 보다 우수한 MCS 방법을 이용한 이 PM2.5 시료의 As 농도의 평가결과는 95% 신뢰수준에서 8.309 ± 0.752 ng/m^{3}로 상대불확도는 9.1%인 것으로 나타났다. 한편, 연구기간 중 채취된 총 60개의 PM2.5 시료에 대해 As 농도의 확장불확도를 역시 MCS 방법을 이용하여 산출하였는데, 연구지역에서의 As의 개별 농도값에 대한 95% 신뢰구간의 확장불확도는 최대 43.7%, 최소 6.5%였으며 대부분 10%의 범위에서 존재하는 것으로 나타났다. 그 이유는 불확도 요인의 대부분(62.3%)이 방사능의 계측과정 중 감마선의 계측통계오차에서 발생되는데, 시료중 As의 함량이 약 1.0 ng/m^3 이하의 매우 낮은 때를 제외하면 감마선 피크의 크기가 충분히 정량 가능한 상태로 나타나기 때문이다. 확장불확도에 대한 표준불확도의 기여율은 계측통계오차(62.3%), 검출효율(18.5%), 시료 채취시 유량(12.3%), flux 변동(2.3%), 특정감마선 방출률(1.8%) 등의 순으로 크게 나타났다.

참 고 문 헌

1. ISO, Guide to the expression of uncertainty in measurements, ISO, pp. 101(1993).
2. 이진홍, 임종명, 우진춘, "대기 중 NO_2 측정의 불확도 평가," 한국대기환경학회지, **18**(5), 355～362(2002).
3. Cox, M. G., Haris, P., and Siebert, B. R. L., "Evaluation of measurement uncertainty based on the propagation of distributions using Monte Carlo Simulation," *Measurement Techniques*, **46**(9), 824～833(2003).
4. 서정기, 민형식, 박민수, 우진춘, 김종상, "측정 불확도 표현 지침서(GUM)와 Monte-Carlo Simulation에 의한 불확도 전파 결과의 비교 연구," *J. Korean Chem. Soc.*, **47**(1), 31～37(2003).
5. Cox, M. G. and Siebert, B. R. L., "The use of a Monte Carlo method for evaluating uncertainty and expanded uncertainty," *Metrologia*, **43**, 178～188(2006).
6. Crowder, S. V. and Moyer, R. D., "A two-stage Monte Carlo approach to the expression of uncertainty with non-linear measurement equation and small sample size," *Metrologia*, **43**, 34～41(2006).
7. Landsberger, S., "Trace element determination of airborne particles by neutron activation analysis," Elemental Analysis of Airborne Particles, Gordon and Breach, Malaysia(1999).
8. Salma, I. and Zemplen-Papp, "Instrumental neutron activation analysis for studying size-fractionated aerosols," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A435**, 462～474(1999).
9. Tian, W., "Reactor neutron activation analysis of airborne particulate matter," NAHRES-53, IAEA, Vienna(2000).
10. Lim, J. H., Lee, J. H., and Chung, Y. S., "The distribution characteristics of trace elements in airborne particulates from an urban industrial complex area of Korea using instrumental neutron activation analysis," *Nucl. Eng. Des.*, **37**(5), 503～510(2005).
11. 임종명, 이진홍, 정용삼, "대기입자 중 미량원소의 정량을 위한 기기 중성자방사화분석과 유도결합플라즈마 질량분석법의 비교 평가," 대한환경공학회지, **28**(10), 1038～1045(2006).
12. Lee, J. H., Lim, J. M., and Kim, K. H., "Instrumental neutron activation analysis of elemental compositions in particles collected during Asian dust period," *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **263**(3), 667～673(2005).
13. 우진춘, "화학분석의 불확도 평가," 한국표준과학연구원, pp. 159(2000).
14. EURACHEM/CITAC Working Group EURACHEM/CITAC, Guide for quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd ED, EURACHEM/CITAC, pp. 126(2000).
15. US EPA, Guiding principles for Monte Carlo Analysis, EPA/630/R-97/001(1997).
16. Cox, M. G., Dainto, M. P., Forbes, A. B., Harris, P. M., Schwenke, H., Siebert, B. R. L., and Woger, W., "Use of Monte Carlo Simulation for uncertainty evaluation in metrology, Advanced mathematical and Computational tools in Metrology," *Series of Advances in Mathematics for Applied Science*, **57**, 93～105(2001).
17. 우진춘, "대기오염물질의 측정과 불확도," 대기오염물질의 측정기술, 한국대기환경학회 측정분과위원회, 83～109(1999).
18. Kucera, J., Bode, P., and Stepanek, V., "The 1993 ISO guide to the expression of uncertainty in measurement applied to NAA," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **245**(1) 115～122(2000).
19. Covell, D. F., "Determination of gamma-Ray abundance directly from total absorption peak," *Anal. Chem.*, **31**(11), 1785～1790(1959).
20. IAEA, "Uncertainty evaluation in instrumental and radiochemical neutron activation analysis," Quantifying Uncertainty

in Nuclear Analytical Measurements, IAEA-TECDOC-1401, 77～101(2004).
21. Korun, M., "Propagation of uncertainties in sample properties to the uncertainty of the counting efficiency in gamma-ray spectrometry," *Appl. Radiat. Isot.*, **55**, 685～691(2001).
22. IAEA, X-ray and gamma-ray standards for detector calibration, IAEA-TECDOC-619, pp. 273(1999).
23. Firestone, R. B. and Shirley, S. V., Table of isotopes, John Wiley and Sons, New-York(1996).
24. Balla, M., Molnar, Zs., and Koros, A., "Uncertainty budget and validation of NAA using reference materials," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **259**(3), 395～400(2004).
25. Smodis, B. and Bucar, T., "Overall measurement uncertainty of k0-based neutron activation analysis," *J. Radioanaly. Nucl. Chem.*, **269**(2), 311～316(2006).