

중성자 방사화 분석 시험실의 내부품질관리

Internal Quality Control of Neutron Activation Analysis Laboratory

김선하, 문종화, 백성열, 정용삼, 김영진

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

분석시험실의 품질보증 및 관리에 대한 중요성은 나날이 강조되고 있다. 이를 위한 효과적인 방법 중의 하나로서 인증표준물질을 사용한 내부품질관리를 꼽을 수 있다. 본 연구에서는 토양, 침적물, 및 생물매질로 이루어진 10종의 인증표준물질을 분석하였다. 시험방법 및 절차의 유효화와 분석결과의 신뢰성을 평가하기 위하여 각 측정 원소들의 정확도와 정밀도를 대한 통계적으로 처리하였으며 2003년 이전의 결과와 재현성을 비교하였다.

Abstract

The importance for quality assurance and control in analytical laboratories has been emphasized, day by day. Internal quality control using certified reference materials(CRMs) can be one of effective methods for this purpose. In this study, 10 kinds of CRMs consisting of soil, sediment and biological matrix were analyzed. To evaluate the confidence of analytical results and the validation of testing method and procedure, the accuracy and the precision of the measured elements were treated statistically and the reproducibility was compared with those values produced before 2003

1. 서 론

공인 시험실 인증을 위해서는 국제표준기구(International Organization for Standardization)의 17025에서 규정한 요구조건들을 만족하여야 한다[1]. 특히 시험기관의 자격에 대한 ISO 17025의 기술적인 요구조건중의 하나로서 시험결과의 품질보증에 대한 계획과 검토가 포함되어 있다. 즉 인증표준물질과 통계적 기법을 사용한 내부 품질관리, 시험소간 비교나 숙련도 시험의 참가, 재시험, 재현성 및 반복성 등을 포함하여야 한다.

본 연구는 2003년에 내부품질관리를 위하여 측정된 인증표준물질의 분석결과를 정리하여 각 원소에 대한 정확도와 정밀도를 평가하고 향후 지속적인 품질관리방법을 확립하고자 하였다.

2. 실험

2.1 인증표준물질 분석

2003년 3월에서 12월 까지 시험실의 분석품질관리를 위해 10종의 표준물질이 사용되었다. 환경시료를 위하여는 NIST SRM 2709-SanJoaquin Soil, 1633a-Coal Fly Ash가 사용되었으며, 특히 침적물 시료를 위하여 NIST SRM 2704-Buffalo River Sediment, 1646a-Estuarine Sediment 및 NCR CRM Mess-2, Marine Sediment를 내부품질관리를 위한 표준시료로 사용하였다. 또한 생물시료의 분석품질관리를 위하여는 NIST SRM 1567a-Wheat Flour, 1572-Citrus Leaves, 1573a-Tomato Leaves와 같은 3종의 식물시료와 NIST 1566b-Oyster Tissue와 1577b-Bovine Liver와 같은 2종의 생체시료를 분석하였다.

2.2 분석결과의 통계적 해석

인증표준물질의 분석결과에 대한 통계적인 방법을 통한 각 원소에 대한 본 분석값의 계통적인 편차를 알아보기 위하여 아래의 식을 사용하여 U-test score[2]를 계산하였다.

$$U_{\text{test}} = |Value_{\text{certified}} - Value_{\text{measured}}| / \{(Unc_{\text{certified}})^2 + Unc_{\text{measured}}\}^{1/2} \quad \text{----- (1)}$$

여기서 $Value_{\text{certified}}$ 는 보증값, $Value_{\text{measured}}$ 는 측정값, $Unc_{\text{certified}}$ 는 1 σ 신뢰수준에서의 보증값의 불확도를 의미하며, Unc_{measured} 는 측정값의 불확도(1 σ)를 나타낸다. 이를 위하여 측정값의 불확도는 중성자 방사화분석에서의 주요 불확도 인자인 감마선 계측, 검출효율, 중성자 속의 변동, 반복분석에 대한 불확도를 고려하여 산출하였다. 또한 참고값인 경우에는 실험실간 재현성에 대한 표준편차를 농도에 따라 표시할 수 있는 Horwitz 함수[3]를 사용하여 불확도에 대신하였다. Horwitz 함수는 아래의 식으로 정의된다.

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

여기서 C는 무차원의 질량비를 나타낸다 (예 : 1 mg/kg = 10⁻⁶) 또한 각 분석원소에 대하여 Horwitz의 표준편차를 목적 불확도로 기준하여 분석의 정밀도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인증표준물질들의 분석결과

10 종의 인증표준물질들을 사용하여 총 20 여개의 원소를 분석하였다. 각 인증표준물질들에 대한 분석결과를 Table 1 ~10 에 요약, 정리하였다. 대부분의 모든 원소는 10% 이

내의 분석 정확도를 나타냈으며 U-test score도 대부분의 원소가 2 이하로 나타나 통계적으로 보증값에 대한 분석의 정확도가 유의하지 않음을 입증하였다. 또한 각 분석원소들의 정밀도를 평가한 결과, 대부분의 원소들이 Horwitz 함수에 의한 목적 불확도 값보다 작게 나타났으나 계측 불확도가 큰 원소들에서는 1보다 크게 나타났다.

3.2. 재현성 평가

2000년에서 2003년 3월까지 시험실의 분석품질관리를 위해 사용된 약 20여종의 표준물질을 분석결과를 통합, 정리한 데이터로부터 각 원소에 대한 분석 재현성을 판단하기 위한 분석값과 보증값의 비에 대한 표준편차를 계산한 결과와 2003년의 결과를 Table 11에 나타내었다. 또한 Fig. 1에는 2003년에 수행된 각 원소에 대한 분석의 재현성을 이전의 재현성과 비교하여 평가하였다. Fig. 1 에서 보면 Br과 Hf를 제외한 대부분의 나머지 원소들에 대한 재현성이 2003년의 값이 2003년 이전보다 낮게 나타나 인증표준물질을 통한 분석 재현성이 개선되었음을 알 수 있다

4. 결 론

최근에는 분석시험실에서의 품질보증 및 관리가 매우 중요하다. 품질관리를 위한 방법으로는 크게 내부 및 외부품질관리로 나눌 수 있다. 내부품질관리를 위하여는 표준물질의 분석을 통한 지속적인 분석값의 관측을 통하여 신뢰성 있는 분석품질관리를 위하여 내부품질시스템을 확립하는 것과 주기적으로 비교숙련도 시험에 참여하여 시험실의 수행능력을 평가하는 것이 필요하다.

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

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 1567a, Wheat Flour by INAA

Element	Mean \pm SD	Certi.Value \pm Unc.	SD by Horwitz	RE(%)	Com. Unc.(1s, %)	Unc./SD by Horwitz	U-score	Measured/Ce rti. Value
Br	5.86 \pm 0.09	(6)	0.73	-2.29	2.82	0.23	0.18	0.98
Ca	170 \pm 21	191 \pm 4	14	-11.17	15.53	1.90	0.81	0.89
Fe	16.5 \pm 5.1	14.1 \pm 0.5	1.5	17.21	19.47	2.12	0.75	1.17
K	1187 \pm 18	1330 \pm 30	72	-10.73	3.14	0.52	3.55	0.89
Na	8.0 \pm 0.2	6.1 \pm 0.8	0.7	31.31	3.49	0.38	3.91	1.31
Rb	0.66 \pm 0.04	0.68 \pm 0.03	0.12	-2.51	8.52	0.49	0.29	0.97
Se	1.08 \pm 0.02	1.1 \pm 0.2	0.17	-2.24	3.55	0.22	0.23	0.98
Zn	10.8 \pm 0.2	11.6 \pm 0.4	1.3	-6.74	3.18	0.27	1.97	0.93

Table 2. Analytical results of NIST SRM 1566b, Oyster Tissue by INAA

Element	Mean \pm SD	Certi.Value \pm Unc.	SD by Horwitz	RE(%)	Com. Unc.(1s, %)	Unc./SD by Horwitz	U-score	Measured/Certi. Value
Ag	0.69 \pm 0.03	0.67 \pm 0.01	0.11	4.32	6.66	0.41	0.62	1.04
As	7.44 \pm 0.34	7.65 \pm 0.65	0.90	-2.75	6.23	0.45	0.38	0.38
Ca	869 \pm 100	838 \pm 20	49	3.71	12.78	2.28	0.28	1.04
Co	0.38 \pm 0.02	0.37 \pm 0.01	0.07	2.54	4.20	0.23	0.57	1.03
Fe	191 \pm 5	206 \pm 7	15	-7.46	3.80	0.49	1.91	0.93
K	6553 \pm 741	6520 \pm 90	278	0.51	11.38	2.68	0.04	1.01
Na	3191 \pm 19	3297 \pm 53	156	-3.23	2.67	0.55	1.19	0.97
Rb	3.25 \pm 0.24	3.26 \pm 1.15	0.44	-0.31	7.93	0.59	0.02	1.00
Se	1.98 \pm 0.05	2.06 \pm 0.15	0.30	-3.72	4.84	0.32	0.63	0.96
Th	0.040 \pm 0.006	0.037 \pm 0.004	0.010	9.53	15.22	0.63	0.54	1.10
Zn	1464 \pm 16	1424 \pm 46	76	2.80	2.60	0.50	0.90	1.03

Table 3. Analytical results of NIST SRM 1577b, Bovine Liver by INAA

Element	Mean \pm SD	Certi.Value \pm Unc.	SD by Horwitz	RE(%)	Com. Unc.(1s, %)	Unc./SD by Horwitz	U-score	Measured/Certi. Value
Br	11.1 \pm 0.2	9.7 \pm 1.1	1.10	14.54	3.92	0.40	1.19	1.15
Co	0.24 \pm 0.00	(0.25)	0.05	-4.45	3.53	0.17	0.22	0.96
Fe	175 \pm 2	184 \pm 15	13	-4.93	3.20	0.42	0.97	0.95
K	10083 \pm 404	9940 \pm 20	398	1.44	7.49	1.90	0.19	1.01
Na	2363 \pm 32	2420 \pm 60	120	-2.37	2.77	0.55	0.80	0.98
Rb	13.4 \pm 0.1	13.7 \pm 1.1	1.5	-2.21	3.01	0.27	0.44	0.98
Se	0.733 \pm 0.010	0.73 \pm 0.06	0.12	0.38	8.40	0.50	0.04	1.00
Zn	125 \pm 1	127 \pm 16	10	-1.46	2.59	0.33	0.21	0.99

Table 4. Analytical results of NIST SRM 1572, Citrus Leaves by INAA

Element	Mean \pm SD	Certi.Value \pm Unc.	SD by Horwitz	RE(%)	Com. Unc.(1s, %)	Unc./SD by Horwitz	U-score	Measured/Certi. Value
As	3.17 \pm 0.06	3.10 \pm 0.30	0.42	2.39	2.93	0.19	0.42	1.02
Ba	21 \pm 2	21 \pm 3	2	0.40	7.20	0.71	0.04	1.00
Br	7.8 \pm 0.1	(8.2)	1.0	-4.43	2.84	0.23	0.37	0.96
Ca	32430 \pm 660	31500 \pm 1000	1060	2.95	2.96	0.90	0.86	1.03
Ce	0.34 \pm 0.04	0.28 \pm 0.05	0.05	21.65	10.74	0.67	0.98	1.22
Cr	0.76 \pm 0.09	0.8 \pm 0.2	0.13	-4.41	8.92	0.52	0.29	0.96
Cs	0.100 \pm 0.007	0.098 \pm 0.022	0.022	2.00	8.76	0.39	0.08	1.02
Eu	0.009 \pm 0.000	(0.01)	0.003	-5.60	10.66	0.31	0.17	0.94
Fe	83.2 \pm 3.8	90 \pm 10	7.3	-7.54	5.60	0.64	0.99	0.92
K	17840 \pm 288	18200 \pm 600	665	-1.98	2.69	0.72	0.64	0.98
La	0.167 \pm 0.005	(0.19)	0.04	-12.04	5.29	0.23	0.56	0.88
Na	153.70 \pm 1.32	160.00 \pm 20.00	11.92	-3.94	2.58	0.33	0.59	0.96
Rb	5.47 \pm 0.27	4.84 \pm 0.06	0.61	12.97	5.43	0.49	2.10	1.13
Sc	0.011 \pm 0.002	(0.01)	0.003	9.87	9.00	0.31	0.29	1.10
Sm	0.048 \pm 0.002	(0.052)	0.013	-8.43	4.27	0.16	0.33	0.92
Sr	115 \pm 9	100 \pm 2	8	14.86	5.72	0.82	2.24	1.15
Zn	30.6 \pm 0.9	29 \pm 2	2.8	5.51	3.35	0.37	1.12	1.06

Table 5. Analytical results of NIST SRM 1573a, Tomato Leaves by INAA

Element	Mean \pm SD	Certi.Value \pm Unc.	SD by Horwitz	RE(%)	Com. Unc.(1s, %)	Unc./SD by Horwitz	U-score	Measured/Certi. Value
Al	573 \pm 6	598 \pm 12	37	-4.24	3.06	0.48	1.37	0.96
Ba	57.5 \pm 7.7	(63)	5.4	-8.80	12.60	1.34	0.61	0.91
Br	1256 \pm 38	(1300)	71	-3.41	3.05	0.54	0.55	0.97
Ca	47737 \pm 2573	50500 \pm 900	1583	-5.47	4.21	1.27	1.34	0.95
Ce	1.44 \pm 0.31	(2)	0.29	-28.18	13.07	0.65	1.63	0.72
Cl	6811 \pm 166	6600 \pm 281	281	3.20	3.67	0.89	0.74	1.03
Co	0.93 \pm 0.08	0.57 \pm 0.02	0.10	63.92	6.34	0.60	6.07	1.64
Cr	2.06 \pm 0.21	1.99 \pm 0.06	0.29	3.65	9.25	0.66	0.38	1.04
Fe	348 \pm 8	368 \pm 7	24	-5.50	4.72	0.68	1.21	0.95
Hf	0.12 \pm 0.02	(0.14)	0.03	-14.26	16.55	0.66	0.55	0.86
K	27187 \pm 1751	27000 \pm 500	930	0.69	6.07	1.77	0.11	1.01
La	2.30 \pm 0.14	(2.3)	0.32	0.14	4.92	0.35	0.02	1.00
Mn	233 \pm 4	246 \pm 8	17	-5.42	3.97	0.54	1.32	0.95
Na	123 \pm 7	136 \pm 4	10	-9.73	6.38	0.75	1.64	0.90
Rb	14.39 \pm 0.58	14.89 \pm 0.27	1.59	-3.38	6.33	0.57	0.55	0.97
Sc	0.101 \pm 0.004	(0.1)	0.023	0.80	3.84	0.17	0.03	1.01
Sr	84.7 \pm 18.0	(85)	7.0	-0.31	25.95	3.16	0.01	1.00
Th	0.115 \pm 0.008	(0.12)	0.026	-4.44	13.36	0.58	0.27	0.96
Zn	30.2 \pm 1.9	30.9 \pm 0.7	2.9	-2.17	5.28	0.54	0.41	0.98

Table 6. Analytical results of NIST SRM 2709, SanJoaquin Soil by INAA

Element	Mean \pm SD	Certi.Value \pm Unc.	SD by Horwitz	RE(%)	Com. Unc.(1s, %)	Unc./SD by Horwitz	U-score	Measured/Certi. Value
Al	70617 \pm 615	75000 \pm 600	2215	-5.84	2.63	0.84	2.33	0.94
As	19.4 \pm 1.8	17.7 \pm 0.8	1.8	9.55	6.20	0.65	1.33	1.10
Ba	998 \pm 47	968 \pm 40	55	3.08	4.68	0.85	0.59	1.03
Ce	47.8 \pm 1.0	(42)	3.8	13.89	2.91	0.36	1.43	1.14
Co	13.2 \pm 0.3	13.4 \pm 0.7	1.5	-1.27	3.16	0.29	0.31	0.99
Cr	141 \pm 4	130 \pm 4	10	8.38	3.12	0.44	2.26	1.08
Cs	5.73 \pm 0.37	(5.3)	0.66	8.11	5.80	0.50	0.58	1.08
Eu	0.87 \pm 0.08	(0.9)	0.15	-3.16	7.53	0.45	0.17	0.97
Fe	34483 \pm 989	35000 \pm 1100	1159	-1.48	3.05	0.91	0.44	0.99
Hf	4.12 \pm 0.08	(3.7)	0.49	11.45	3.37	0.29	0.83	1.11
K	20230 \pm 1588	20300 \pm 600	730	-0.34	7.72	2.14	0.04	1.00
Mn	543 \pm 6	538 \pm 17	33	1.00	2.61	0.43	0.33	1.01
Na	11257 \pm 67	11600 \pm 300	454	-2.96	2.60	0.64	1.04	0.97
Rb	101.8 \pm 4.1	(96)	7.7	6.09	5.36	0.71	0.62	1.06
Sb	8.15 \pm 0.40	7.9 \pm 0.6	0.93	3.16	5.17	0.46	0.48	1.03
Sc	11.9 \pm 0.3	(12)	1.3	-0.44	2.97	0.27	0.04	1.00
Sm	3.59 \pm 0.03	(3.8)	0.50	-5.52	2.60	0.19	0.41	0.94
Sr	262 \pm 57	231 \pm 2	16	13.56	34.28	5.52	0.35	1.14
Th	11.2 \pm 0.1	(11)	1.2	2.12	2.75	0.25	0.18	1.02
V	111 \pm 2	112 \pm 5	9	-0.71	4.48	0.57	0.14	0.99
Zn	117 \pm 3	106 \pm 3	8	10.48	4.63	0.64	1.98	1.10

Table 7. Analytical results of NIST SRM 1633a, Coal Fly Ash by INAA

Element	Mean \pm SD	Certi.Value \pm Unc.	SD by Horwitz	RE(%)	Com. Unc.(1s, %)	Unc./SD by Horwitz	U-score	Measured/Certi. Value
Al	135200 \pm 2498	143000 \pm 10000	3833	-5.45	2.81	0.99	1.24	0.95
As	144 \pm 2	145 \pm 15	11	-0.69	2.78	0.32	0.12	0.87
Ba	1445 \pm 97	(1500)	80	-3.64	5.72	1.04	0.48	0.96
Ce	170 \pm 3	(180)	13	-5.59	2.77	0.36	0.72	0.94
Co	44.7 \pm 1.3	(46)	4.14	-2.80	3.09	0.33	0.30	0.97
Cr	210 \pm 4	196 \pm 6	14	6.97	2.91	0.43	2.01	1.07
Cs	10.3 \pm 0.3	(11)	1.2	-6.47	4.48	0.38	0.54	0.94
Eu	3.7 \pm 0.2	(4)	0.5	-8.52	4.17	0.29	0.63	0.91
Fe	92700 \pm 2525	94000 \pm 1000	2684	-1.38	2.98	1.03	0.46	0.99
Hf	6.8 \pm 0.2	(8)	0.9	-14.92	3.56	0.26	1.23	0.85
K	18610 \pm 750	18800 \pm 600	684	-1.01	4.85	1.32	0.20	0.99
Mn	169 \pm 1	179 \pm 8	13	-5.55	2.59	0.33	1.68	0.94
Na	1663 \pm 39	1700 \pm 100	89	-2.20	3.04	0.57	0.53	0.98
Rb	135 \pm 6	131 \pm 2	10	3.28	6.17	0.83	0.51	1.03
Sb	6.18 \pm 0.36	6.8 \pm 0.4	0.82	-9.12	6.59	0.50	1.37	0.91
Sc	39.0 \pm 0.9	(40)	3.7	-2.57	2.82	0.30	0.27	0.97
Sr	789 \pm 78	830 \pm 30	48	-4.97	8.23	1.34	0.62	0.95
Th	25.5 \pm 0.8	24.7 \pm 0.3	2.4	3.10	3.21	0.34	0.92	1.03
V	286 \pm 2	297 \pm 6	20	-3.86	3.29	0.47	1.16	0.96
Zn	245 \pm 5	220 \pm 10	16	11.40	4.13	0.65	2.22	1.11

Table 8. Analytical results of NIST SRM 2704, Buffalo River Sediment by INAA

Element	Mean \pm SD	Certi.Value \pm Unc.	SD by Horwitz	RE(%)	Com. Unc.(1s, %)	Unc./SD by Horwitz	U-score	Measured/Certi. Value
Al	61153 \pm 261	61100 \pm 1600	1861	0.09	3.63	1.19	0.02	1.00
As	21.3 \pm 0.2	23.4 \pm 0.8	2.3	-8.97	2.68	0.21	3.02	0.91
Ba	365 \pm 29	414 \pm 12	27	-11.74	7.98	1.09	1.63	0.88
Ca	23150 \pm 1534	26000 \pm 300	901	-10.96	7.59	1.95	1.62	0.89
Co	11.4 \pm 0.8	14 \pm 0.6	1.5	-18.57	5.28	0.40	3.86	0.81
Cr	142 \pm 6	135 \pm 5	10	4.89	3.67	0.50	1.14	1.05
Fe	35380 \pm 442	41100 \pm 1000	1329	-13.92	2.67	0.71	5.35	0.86
K	19440 \pm 237	20000 \pm 400	721	-2.80	3.26	0.88	0.84	0.97
Mn	548 \pm 10	555 \pm 19	34	-1.32	2.99	0.48	0.39	0.99
Na	5713 \pm 45	5470 \pm 140	240	4.44	2.59	0.62	1.49	1.04
Sb	3.50 \pm 0.52	3.79 \pm 0.15	0.50	-7.65	14.73	1.04	0.56	0.92
Ti	5413 \pm 195	4570 \pm 180	206	18.45	6.67	1.76	2.27	1.18
V	102 \pm 4	95 \pm 4	8	7.16	5.41	0.72	1.16	1.07

Table 9. Analytical results of NIST SRM 1646a, Estuarine Sediment by INAA

Element	Mean \pm SD	Certi.Value \pm Unc.	SD by Horwitz	RE(%)	Com. Unc.(1s, %)	Unc./SD by Horwitz	U-score	Measured/Certi. Value
Al	20740 \pm 681	22970 \pm 180	811	-9.71	3.26	0.83	3.27	0.90
Ce	38.2 \pm 1.7	(34)	3.2	12.32	3.84	0.46	1.19	1.12
Cr	50.2 \pm 4.36	40.9 \pm 1.9	3.7	22.25	6.09	0.81	2.85	1.22
Fe	21297 \pm 379	20080 \pm 390	723	6.06	2.87	0.85	1.90	1.06
Mg	4159 \pm 575	3880 \pm 90	179	7.19	20.95	4.87	0.32	1.07
Mn	219.1 \pm 2.0	234.5 \pm 2.8	16.5	-6.57	3.15	0.42	2.19	0.93
Na	7513 \pm 93	7410 \pm 170	310	1.39	2.61	0.63	0.48	1.01
Sc	5.1 \pm 0.2	(5)	0.6	2.00	3.40	0.28	0.15	1.02
Ti	5006 \pm 84	4560 \pm 210	205	9.78	4.77	1.16	1.71	1.10
V	42.95 \pm 1.00	44.84 \pm 0.76	4.05	-4.21	5.22	0.55	0.83	0.96

Table 10. Analytical results of NRC CRM MESS-2, Marine Sediment by INAA

Element	Mean \pm SD	Certi.Value \pm Unc.	SD by Horwitz	RE(%)	Com. Unc.(1s, %)	Unc./SD by Horwitz	U-score	Measured/Certi. Value
As	21.3 \pm 1.2	20.7 \pm 0.8	2.1	2.66	12.87	1.30	0.20	1.03
Co	12.7 \pm 0.2	13.8 \pm 1.4	1.5	-8.19	3.97	0.34	1.31	0.92
Cr	109 \pm 3	106 \pm 8	8	2.83	3.12	0.40	0.57	1.03
Mn	328 \pm 8	365 \pm 21	24	-10.08	4.54	0.62	2.02	0.90
V	251 \pm 21	252 \pm 10	18	-0.40	10.66	1.53	0.04	1.00

Table 11. Summary of analytical results from 2000 to 2003 by INAA

Element	Before 2003			2003		
	Mean \pm SD	RSD(%)	Mean \pm SD	RSD(%)		
Al	0.972 \pm 0.047	4.84	0.950 \pm 0.035	3.68		
As	0.928 \pm 0.091	9.81	0.981 \pm 0.090	9.17		
Ba	1.03 \pm 0.125	12.14	0.959 \pm 0.062	6.47		
Br	0.99 \pm 0.073	7.37	1.011 \pm 0.090	8.90		
Ca	0.964 \pm 0.117	12.14	0.958 \pm 0.072	7.52		
Ce	0.956 \pm 0.082	8.58	1.028 \pm 0.200	19.46		
Co	0.939 \pm 0.075	7.99	0.945 \pm 0.073	7.72		
Cr	1.036 \pm 0.087	8.40	1.082 \pm 0.072	6.65		
Cs	0.997 \pm 0.107	10.73	1.012 \pm 0.073	7.21		
Eu	0.928 \pm 0.092	9.91	0.942 \pm 0.027	2.87		
Fe	0.974 \pm 0.085	8.73	0.979 \pm 0.091	9.30		
Hf	1.004 \pm 0.117	11.65	0.941 \pm 0.150	15.94		
K	0.994 \pm 0.077	7.75	0.982 \pm 0.039	3.97		
Mn	0.979 \pm 0.116	11.85	0.953 \pm 0.039	4.09		
Na	0.97 \pm 0.068	7.01	0.977 \pm 0.041	4.20		
Rb	1.064 \pm 0.085	7.99	1.020 \pm 0.059	5.78		
Sb	0.944 \pm 0.063	6.67	0.955 \pm 0.067	7.02		
Sc	0.965 \pm 0.092	9.53	1.019 \pm 0.048	4.71		
Se	1.031 \pm 0.125	12.12	0.981 \pm 0.021	2.14		
Sm	0.959 \pm 0.079	8.24	0.930 \pm 0.021	2.26		
Sr	0.948 \pm 0.165	17.41	1.058 \pm 0.099	9.36		
Th	1.004 \pm 0.078	7.77	1.026 \pm 0.057	5.56		
V	0.968 \pm 0.071	7.33	0.996 \pm 0.046	4.62		
Zn	0.983 \pm 0.091	9.26	1.028 \pm 0.068	6.61		

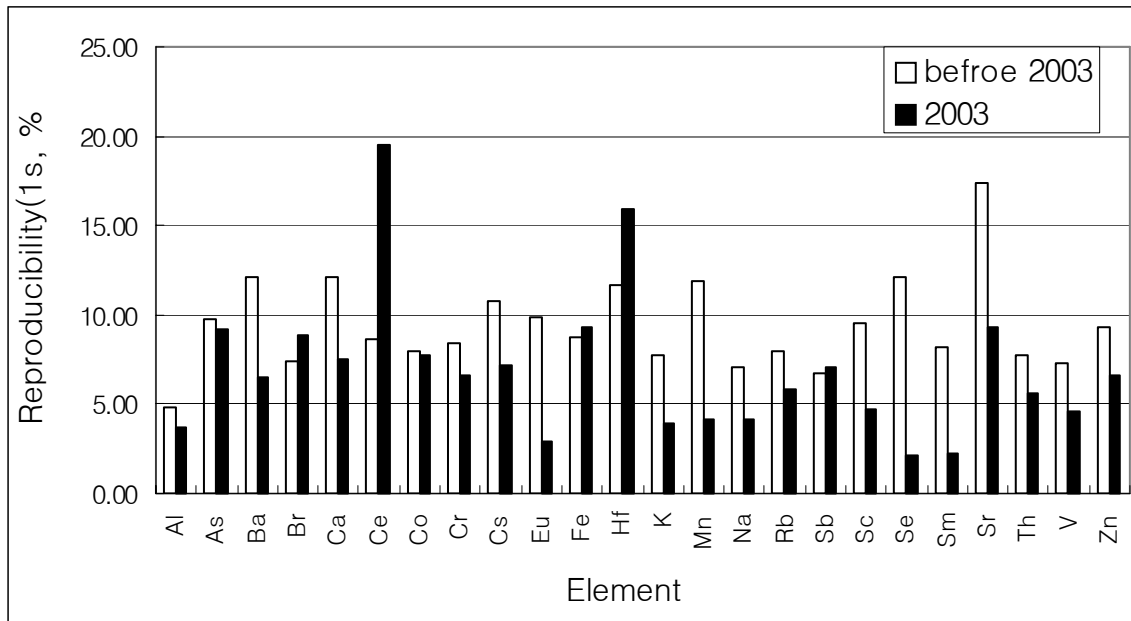


Fig. 1 Comparison of reproducibility of measured elements between before 2003 and 2003