

## 문화재 비파괴 분석법의 현황과 문제점

The present condition and problems of non-destructive investigation methods for cultural property

姜大－ · 洪鍾郁

Dai Il Kang and Jong Wook Hong

□ ABSTRACT Cultural properties are valuable objects, which have exposed in severe environment and inherited for a long time but we don't have correct information concerning materials, structure and skill of manufacture.

Because the cultural properties have been destroyed by the deterioration elements as like wind, this must be carefully treated for investigation of exhibition and storage.

Even if the observation is scientific research, we must not take actual sample from the object for obtaining information concerning the nature materials and skill of manufacture. so it is elementary principle to use non-destructive investigation method as analytical methods for cultural property.

This contribution discusses the present condition and problem of X-ray fluorescence acting as a representative non-destructive investigation method and the difference of statistics to be connected with determination and finally explains the intend facts for analysis of data.

### I. 서 언

문화재자료는 그 하나 하나가 각각의 독특한 개성을 띠고 어느 것이나 귀중하므로 잘 관리, 보존하여 다음 세대로 물려주어야 할 우리의 문화유산이다. 또한 이러한 문화재자료는 고고학, 미술사학자에 의한 형식학적 연구와 고대의 제작 방법이나 가공 기법을 연구하는 데에 있어서도 표면 정보가 중요한 요소이어서 내부 구조나 재질조사는 원형의 손상없는 비파괴적 방법을 적용하는 것이 원칙이다. 이러한 점이 일반자료와는 구별되는 문화재자료의 특수성이다. 여기서 비파괴적 방법이란 자료를 채취하지 않고 필요한 정보(제작 년대, 제작 방법, 제작 기법, 산지 추정 등)를 얻는 것을 의미하며 유물에 손상을 주지 않는 방법을 말한다.

본문은 문화재자료 분석에 있어 대표적 비파괴적 방법인 형광X선분석법의 현황, 문제

점 및 분석오차를 검토해 보고자 한다.

## II. 문화재 분석법의 역사적인 사례

문화재 자료를 대상으로 하는 과학적 화학분석의 효시는 18세기 말에서 19세기 초에 걸쳐 행해진 독일의 화학자 M.H 크라프로트(Martin Heinrich Klaproth, 1793~1817)의 일련의 연구를 들 수 있다.

크라프로트는 그리이스, 로마의 금속 화폐중 Cu, Zn, Sn, Au, Ag, Pb, Fe를 중량법에 의해 분석하여 고대 화폐의 재질, 분류의 방향을 시사하였다. 이후 그는 중국의 화폐 및 출토 금속 기류, 로마 유리의 화학분석을 통하여 이 분야에 개척자적 연구 업적을 남기었다<sup>1</sup>.

그후 영국의 과학자 데이비(H. Davy, 1778~1829)는 로마와 폼페이에서 자신이 직접 채취한 로마시대 후기(1세기)의 안료를 연구하여(1815) 적색은 HgS, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로, 황색은 황토, CaCO<sub>3</sub>-Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>-PbO의 혼합물, 녹색은 탄산동, 탄산동-CaCO<sub>3</sub>의 혼합물, 청색은 청색 유리(규산동)-CaCO<sub>3</sub>의 혼합물, 검은색이나 갈색은 탄소, 망간산화물이란 것을 밝혀 내었다. 그후 그는 탄산나트륨, 프린트 분말 동편을 용해하여 청색 유리를 재현하는 실험도 수행하였다. 또한 영국 삭세스 지방에서 발견된 로마 시대의 주거 벽체의 안료를 분석하여 이태리의 벽화 안료와 동종인 것을 밝혀 내는 산지 추정 연구도 수행하였다<sup>2</sup>. 이와 같은 역사적 사례를 보면 현재 문화재과학-보존과학 분야의 내용을 거의 포함하고 있는 것을 알 수 있다.

### Ⅲ. 문화재 분석 결과의 해석에 따른 문제점

#### 1. 시료채취

화학분석 결과로 간단히 해석되는 금속 문화재 자료의 분석값도 실제로는 그 분석결과와 정리 해석에는 몇 가지 문제점이 있어 하나의 고고학적 견해를 구축한다는 것은 아직은 곤란하고 심지어는 역지의 주장을 하는게 된다. 문화재자료의 분석은 앞서 말했듯이 시료 채취에 큰 어려움이 있다. 따라서 시료 채취는 극미량에 한해 허용되고 시료 채취 부위도 모집단 전체를 대표하는지의 여부는 불명확하고 별로 적당치 않은 부분을 채취하는게 흔히 있는 일이다.

특히 지정 문화재의 시료 채취는 불가능에 가깝고 박락된 파편일지라도 시료 채집이 어려운 경우가 많다. 만약에 분석에 제공되기 위해 채취된 시료가 주조품의 밑바닥이나 어느 한 쪽이라면 이러한 시료는 국소 편재에 의해 모집단 평균값과 실제의 분석값과는 크게 차이가 날 수 있다는 상상을 어렵지 않게 할 수 있다. 시료 채취 허용여부는 국가의 문화시책, 또는 국민성에 따른 차이가 있다.

예를 들어 1969년 미국 Smithsonian Institution Freer Gallery of Art에서는 100여점의 중국 청동기에 대한 화학분석이 이루어졌는데, Photo 1과 같이 완형의 청동기 1개를 절단하여 이 청동기의 한편을 드릴로 관통하여 시료 채취를 한 경우가 있다<sup>3</sup>.

다행히 시료 채취가 성공하여 분석을 한다 하여도 얻어진 결과에 대해서는 신중한 검토가 필요하다. 시료량은 미량이고 시료의 재채취도 대부분 어려운 실정이므로 분석 방법의 적용에 있어서는 초미량 아니면 비파괴적 분석방법이 최우선적으로 고려되어야 한다. 이러한 분석법으로는 방사화분석법, 전자현미경분석법, 형광X선분석법 등이 특히 유용하다. 이전에는 검정분석, 발광분광분석 등이 적용되었지만 얻어진 데이터의 정확도, 정도 등이 그리 만족할 수 없었다. 더불어 이러한 분석법은 종종 분석법 자체의 측정 오차 범위를 넘는 개체간 또는 동일 시료에 있어 측정 위치의 차이에 따른 정량값의 변동 및 편차가 관찰된다.

예를 들면 미국의 칼리(Earle R. Caley)는 청동 자료중의 Cu, Sn의 함량을 분석한 결과 Cu 96~63 %, Sn 30~3 %로 함량 변동이 크다는 것을 보고하였다<sup>4</sup>.

또한 게틴즈(Rutherford John Gettens)는 중국 청동기 97점에 대해 Table 1과 같이 Cu 93.3~63.7 %, Sn 21.5~1.7 %, Pb 26.0~0.1 %의 분석 결과를 얻었다<sup>5</sup>.

Table 1. 중국 청동유물 97점의 Cu, Sn, Pb 정량값 비교

時代 / 元素	Cu %	Sn %	Pb %
Shang (30점)	Hi 87.2 Av 77.2 Lo 64.0	Hi 19.0 Av 13.5 Lo 5.9	Hi 25.9 Av 7.2 Lo 0.4
Late Shang-early Chou (26점)	Hi 84.1 Av 78.1 Lo 67.4	Hi 21.5 Av 14.9 Lo 10.0	Hi 14.7 Av 4.2 Lo 0.1
Middle Chou (16점)	Hi 87.1 Av 74.6 Lo 64.7	Hi 15.8 Av 9.7 Lo 5.1	Hi 25.9 Av 12.0 Lo 1.4
Middle-late Chou (8점)	Hi 79.7 Av 71.5 Lo 63.7	Hi 17.1 Av 11.8 Lo 7.9	Hi 26.0 Av 14.2 Lo 0.7
Late Chou (7점)	Hi 93.3 Av 78.1 Lo 67.8	Hi 15.3 Av 7.9 Lo 1.7	Hi 15.6 Av 10.8 Lo 2.3
Han (4점)	Hi 87.1 Av 79.8 Lo 67.4	Hi 10.4 Av 7.6 Lo 4.1	Hi 20.0 Av 9.8 Lo 0.1
Problematic (6점)	Hi 82.3 Av 75.2 Lo 67.8	Hi 17.2 Av 12.1 Lo 7.1	Hi 21.9 Av 10.0 Lo 0.2

또한 칼리는 부식된 로마시대의 은화 테트라드라크마(Tetradrachm, Ptolemy 10세대) 1매중 2개소의 부위를 시료 채취하여 Table 2와 같은 결과를 얻었다<sup>6</sup>.

Table 2. 採取 部位에 따른 定量값의 변동

元 素	第1部位	第2部位	偏 差
Ag	52.51%	49.47%	3.04%
Au	0.24	0.21	0.03
Cu	40.45	43.95	3.50
Sn	1.74	1.37	0.37
Pb	1.36	1.24	0.12
Fe	0.05	0.05	0.00
Ni	0.03	0.03	0.00
Zn	0.11	0.08	0.03
計	96.49	96.40	

또 영국의 슈바이처(F. Schweizer)는 형광X선분석법으로 은화의 표면 부식부분과 바로 밑의 순금속 부분과의 정량값을 비교하여 양자간에는 Table 3과 같은 차이가 있는 것을 발견하였다<sup>7</sup>. 흥미로운 점은 Ag와 Cu간에 농축의 관계가 반대인 점이다. 문화재자료의 대부분이 긴 세월간 풍화되어 상태가 변화되어 있는 것이 흔히 있는 일이라 이 결과가 의미하는 바가 중요하다.

Table 3. 銀貨중 定量값의 변동

試料	Ag(%)	Cu(%)
A 腐蝕面	93.5	4.1
金屬相	92.5~93	4.4~4.6
B 腐蝕面	97.5	1.5
金屬相	93.5~94	3.4~3.6
C 腐蝕面	88.5	10.7
金屬相	87~87.5	9.6~10.6

따라서 찌가시게 마스미(近重眞澄)는 금속자료의 분석과 함께 매몰된 주위의 토양, 박리된 녹조각 등의 분석을 아울러 실시할 것을 추천하고 있다<sup>8</sup>.

일본의 사노유지(佐野有司)는 중국화폐중의 포함된 원소의 편석현상을 ICP분석법으로 1매의 시료에서 16개소의 시료를 채취하여 각 위치에 있어 원소의 농도를 분석하였다<sup>9</sup>. Fig 1-1은 화폐 1매의 각 위치에 있어 Cu, Pb, Sn의 농도를 나타낸 것이다. 이 화폐의 Cu, Pb, Sn의 농도비는 약 63 : 26 : 10이다. Cu, Pb, Sn의 측정오차는 1 $\sigma$ 로 정량값에 대해 각각  $\pm 1.7\%$ ,  $\pm 2.0\%$ ,  $\pm 0.4\%$ 이다. Fig 1-2에서 12 위치의 Cu함유량은 67.4%로 5 위치의 함유량 61.1%와는 6.3%의 차이가 있다. 이것은 측정오차 1.7%의 3배 이상으로 분명히 12 위치와 5 위치에서의 Cu 함유량은 차이가 난다. Pb, Sn의 함유량에 있어서도 시료를 채취한 위치에 따라 측정 오차와 비교하면 상당 차이가 관찰된다. 특히 Pb의 함유량의 차이는 커서 최대값과 최소값의 차이는 평균 함유량에 대해 30%에 달한다. 따라서 동일 시편 내에서도 국소 편석현상이 심한 것을 알 수 있다.

따라서 앞서 서술한 바와 같이 비교적 소수의 시료나, 시료채취 부위 차이에 따른 분석 결과로 성급히 어떤 결론을 유추한다 것이 얼마나 위험한 지를 나타낸다 하겠다.

## 2. 분석데이터의 신뢰성

숫자로 표현되는 화학원소의 농도는 언뜻 어느 누구도 범하기 어려운 분위기를 띤다. 예를들어 Table 4에 나타난 동경의 원자흡광분석에 따른 정량값에서 Cu의 농도가 5%가 틀리면 상당한 차이의 정량값 일런지?

여기서 Table 4의 측정에 따른 오차를 계산해보면 일반적으로 원자흡광분석의 오차 약 5%, 중량 측정시의 오차 10%로 보면 각각 Table 5, 6과 같은 오차를 갖게 된다.

이 두 오차를 합성하면 Table 7이 된다. 따라서 오차에 대해 아무런 언급이 없는 Table 4에는 본래 Table 7과 같은 오차를 갖고 있으며 Cu의 농도가 8% 틀려도 차이가 있다고 판단할 수는 없다. (실제에 있어서는 중량 및 원자흡광분석의 측정방법에 따라 오차가 적어질 수 있으므로 오차는 줄어들 것으로 생각된다.)

Table. 4		Table. 5	Table. 6	Table. 7
銅鏡 化學組成%		5% 誤差	10% 誤差	11.2*% 誤差
Cu	76.3	±3.8	±7.6	±8.5
Sn	12.4	0.6	1.2	1.4
Pb	5.84	0.29	0.58	0.65
Fe	0.01	-	-	-
Sb	0.06	-	-	0.01
合計	94.6			
試料量	1.0mg(AA)	4.7	9.4	10.6

$$* ((10/100)^2 + (5/100)^2)^{\frac{1}{2}}$$

#### IV. 형광X선분석법의 현황과 문제점

##### 1. WDX와 EDX

최근 형광X선분석 기술의 진보와 발달로 미리 조성을 알고 있는 표준시료만 구비하면 비교적 간단하게 정량까지 가능하게 되었다. 그러나 시료 표면의 상태와 형상이 일정치 않은 문화재자료를 측정하거나 측정 결과를 해석하는데 있어서는 많은 주의가 따른다.

형광X선분석장치에는 파장분산형(wavelength dispersive x-ray spectrometer; WDX)과 에너지분산형(energy dispersive x-ray spectrometer; EDX)이 있다. X선 조사 방법으로는 양자 간의 큰 차이는 없다. 즉 일반적으로 X선관을 사용하는데 현재에는 2차 타겟 방식을 채용하여 X선 여기 효율과 백그라운드 저감을 개량한 장치도 개발되고 있다.

양자의 기본적인 차이는 2차 X선의 검출 방법이다. 파장분산형은 분광결정(LiF, EDDT, PET, ADP 등)을 이용하여 2차 X선을 분광하여 연속 파장의 측정과 X선 강도를 SC 또는 PC형 검출기를 사용하여 측정한다. 에너지분산형은 2차 X선을 직접 반도체 검출기(SSD)에서 검출하여 MCA로 X선 에너지를 선별한다. 검출감도는 에너지 분산형이 우수하고 1차 X선의 강도는 작아도 상관없다. 다만 각 원소를 여기하기 위해 필요한 X선관 전압은 양자 모두 같으며 전류치를 조정하게끔 되어 있다.

문화재 자료에 미치는 X선의 영향은 파장분산형과 비교할 때 에너지분산형 쪽이 거의 무시할 정도이다. 파장분산형은 X선 통로가 극히 길기 때문에 강도가 큰 1차 X선이 필요하여 문화재 자료에 미치는 영향이 무시될 수 없는 경우가 있다.

한편 파장분산형은 에너지분산형과 비교하면 분해능이 우수하여 아말감 금도금 유물을 분석하면 반드시 검출되는 수은과 금의 스펙트럼을 정확히 분리하지만 에너지분산형은 금과 수은의 함유량이 적은 경우에는 Table 8과 같은 특성 X선의 에너지를 갖기 때문에 양자를 분리하여 확인하기 어려운 점이 있는 등 각각 장 단점이 있다<sup>10,11</sup>.

작은 유물이나 유물의 미소 부분에는 검출 감도를 고려하면 에너지분산형이 효과적이며 귀중한 유물에 손상없이 분석이 가능하다. 한편 복잡한 금속 성분을 갖는 유물의

Table 8. Au, Hg의 특성X선의 에너지(kev) 및 2θ

원 소		L <sub>α</sub>	L <sub>β1</sub>	L <sub>β2</sub>	L <sub>γ</sub>	M <sub>α</sub>
Au	kev	9.712	11.440	11.583	13.379	2.121
	2θ (LiF200-SC)	36.96	31.22	30.83	26.61	
Hg	kev	9.987	11.821	11.922	13.828	2.195
	2θ (LiF200-SC)	35.91	30.19	29.93	25.73	

정성분석이나 정량분석에는 분해능이 우수한 파장분산형이 유리하다. 즉 형광X선분석의 특징과 분석 목적에 적절히 대응하여 분석장치를 선정할 필요가 있다.

## 2. 사용기기에 따른 자료의 손상

코에쓰카는 표준납유리에 대해 파장분산형 및 에너지분산형 형광X선분석을 실시하여 파장분산형분석에서는 유리가 Photo 2와 같이 검게 착색되는 것을 관찰하였다<sup>12</sup>.

## 3. 자료 두께의 차이에 따른 정량값의 변동

형광X선분석에서는 정량분석의 경우 시료 표면 두께가 무한하게 두터운 것이 측정 가능 조건이 된다.

1차 X선에 의해 시료 내부에서 여기된 각 에너지의 2차 X선(형광X선)이 자료 내부를 통과하는 중에 시료 자체에 흡수되어 표층 부분의 2차 X선만이 검출된다. 즉 검출되는 각 원소의 특성 X선은 전부가 같은 깊이의 정보(표층에서의 깊이 위치)가 검출되는 것이 아니다.

예를 들면 자료 내부에서 여기한 경원소 Na K $\alpha$  X선은 에너지가 작기 때문에 자료 내부에서의 흡수가 커서 대부분은 자료 내부에서 흡수되어 검출기까지 X선이 도달하지 못해 표층 부분에서 여기한 Na K $\alpha$  X선만을 검출하는 것이 된다.

한편 중금속원소 Pb L $\alpha$  X선은 에너지가 커서 자료 내부에서의 X선 투과력이 커서 흡수가 보다 작기 때문에 내부에서 여기한 Pb L $\alpha$  X선도 검출 가능하게 된다. 그러나 시료의 두께가 충분치 않으면 보통 보다도 흡수가 작은 X선을 만족할 만큼 검출하지 못하는 것이다. 즉 흡수가 큰 경원소는 표층 부근의 정보만을 채취하지만 흡수가 작은 중금속원소는 상당히 깊은 정보를 채취하는 것이 되어 같은 조성의 물질이라도 표층의 차이에 따라 검출되는 X선 총량(강도)이 달라진다<sup>13</sup>.

## 4. 자료 형상의 차이에 따른 정량값의 변동

형광X선분석에서는 자료의 형상에 따라 분석값에 커다란 오차를 가져온다. 특히 시료가 크거나 굽어 있는 경우 Fig 2와 같이 측정자료는 자료대 위에 들떠 있는 상태가 되어 X선관 축점에서 측정자료까지의 거리(1차 X선 통과거리) 및 측정자료에서 검출관까지의 거리(2차 X선 통과거리)가 변화하게 된다.

따라서 1차 X선 통과거리가 길게 되면 자료에 조사된 1차 X선 강도는 감소하므로 거리가 길어지면 X선 조사 면적도 증대되도록 하여 자료에 조사되는 X선 총량의 변화가 없도록 장치의 조정과 평활하게 시료를 연마하는 전처리 등이 필요하다<sup>14</sup>.



## 5. 자료의 풍화에 따른 화학조성의 변동

풍화에 의한 화학 조성의 변동은 유리나 금속유물 등에 대해 분석이 행해지고 있으나 풍화한 유물의 표면에서 유물 본래의 정확한 재질을 파악하기는 곤란하다. 이런 경우에는 유물의 형태적 특징을 관찰하거나 고고학적인 관점에서의 정보를 기초로 분석 결과를 검토해야 한다.

예를 들어 출토 유리 유물에 대해 풍화한 표면과 신선한 내부의 화학 조성을 형광X선 분석법에 의해 비파괴적 방법으로 분석한 결과 납 유리의 경우 산화납(PbO)은 풍화 부분이 95%, 내부의 녹색 부분이 63%로 유리를 구성하는 원래의 납 소재가 금속납이었던 지 아니면 납유리였는지의 판별조차 어려운 것으로 보고되고 있다<sup>15</sup>.

핫도리 아끼노리(服部哲則)는 형광X선에 의한 정확한 정량 측정을 위해 청동제 동전의 단면을 대략 4부분(zone 1 : 녹색, zone 2 : 원래 표면의 바로 밑층, zone 3 : 부식이 진행되고 있는 금속층, zone 4 : 금속층)으로 나누어 EPMA에 의한 EDX분석으로 분석을 하여 녹색에서 금속층까지의 원소 각각의 농도 변화를 관찰하였다<sup>16</sup>.

그 결과 Fig 3과 같이 녹색 중의 주요 원소(Cu, Pb, Sn)의 농도는 금속층과 판이하게 다르다는 것과 As, Cl, Sb, Fe 등의 미량원소도 거의 녹색에서는 검출할 수 없다는 것을 발견하였다. 결론적으로 표면의 녹색을 분석하여선 실제 원소의 농도를 측정할 수 없으며 분석 그 자체가 무의미하다는 것이다.

## V. 형광X선분석법의 분석오차<sup>17,18,19</sup>

형광X선분석을 비롯한 기기분석법은 일반 화학분석에 비해 개인 오차를 상당히 줄일 수 있다. 그러나 기기분석법 또한 검량선 작성을 위해 기기 및 측정 조건, 조작과 관련한 오차, 시료 조제 오차, 검량선법에 기용되는 오차등이 있다. 여기서는 측정과 관련한 분석오차를 중심으로 서술하고자 한다.

### 1. 精度(precision)와 正確度(accuracy)

精度란 동일 시료를 반복 측정할 경우의 평균값  $\bar{m}$ 와 각각의 측정값  $m_i$ 의 차로 정의된다. 다시말하면 再現性(Reproducibility 또는 Repetability)이다.

한편 正確度(Accuracy)란 참값(t)에 대한 각각의 측정값  $m_i$ 의 차의 편차로 정의된다. 그래서 정확도는 당연히 정도가 나쁘면 영향을 받아 저하된다.

Fig 4-7은 측정값의 정도와 정확도의 관계를 나타낸 것이다. 중심의 큰 점을 참값이

라고 한다면 모든 측정값이 Fig 4와 같이 좁은 범위의 중심 부근에 분포하여 측정값이 정확하고 정도도 좋다. 그러나 Fig 5는 정도는 좋아도 평균값은 참값과 벗어나 있어 측정값의 정확도는 저하된다.

Fig 6의 경우는 평균값은 참값에 접근하지만 측정값의 편차가 커서 정도가 저하된 경우이다. Fig 7은 오차도 크고 정도 또한 좋지 않은 값이다.

신뢰성(Reliability)이 좋기 위해서는 精度 및 正確度가 좋아야 한다.

가. 분석정도(Precision)

동일 시료를 반복 측정할 경우 각 측정값  $m_i$ 는 Fig 8과 같은 평균값  $\bar{m}$ 을 중심으로 한 가우스 분포가 된다.

Table 9. 標準偏差와 確率

標準偏差와 確率		上限確率(Pr)	
記号	%	K	%
0.6745 $\sigma$	50.00	0.6745	0.2500
1 $\sigma$	68.26	1.00	15.87
1.282 $\sigma$	80.00	1.282	10.00
1.645 $\sigma$	90.00	1.645	5.00
2 $\sigma$	95.45	2.0	2.275
2.326 $\sigma$	98.00	2.326	1.00
3 $\sigma$	99.73	3.0	0.1350

1) 반복측정에 의한 표준편차  $\sigma$ 의 산출

분석 오차가 가우스 분포를 나타내기 위해서는 반복  $n$ 회 측정할 경우의 표준편차  $\sigma$ 는 다음식으로 정의된다.

$$\sigma = \left( \frac{\sum(m_i - \bar{m})^2}{n - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (1)$$

단,  $\bar{m}$ 은 평균값(average)이다.

$$\bar{m} = \frac{\sum m_i}{n} \dots\dots\dots (2)$$

또한 표준편차율 또는 변동계수(Coefficient of Variation)는

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{m}} \times 100(\%) \dots\dots\dots (3)$$

n 회 측정값에서 구한 평균값  $\bar{m}$ 와 그 표준편차  $\sigma$ 는 각각 참값  $m_T$ 와  $\sigma$  사이에 다음 관계가 성립된다.

$$\begin{aligned} \bar{m} - \frac{t(n-1, \alpha)}{\sqrt{n}} \cdot \sigma < m_T < \bar{m} \\ + \frac{t(n-1, \alpha)}{\sqrt{n}} \cdot \sigma \end{aligned} \dots\dots\dots (4)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{n-1}{\chi^2(n-1, \frac{\alpha}{2})} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma < \sigma_T \\ < \left( \frac{n-1}{\chi^2(n-1, \alpha/2)} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma \end{aligned} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 t 및  $\chi^2$ 은 각각 t 분포 및  $\chi^2$  분포이고  $\alpha$ 는 이 구간을 벗어날 위험율이다.  $\alpha=0.1$ 은 상한 및 하한을 넘는 확률이 각각 5%인 것을 의미한다.

즉 (4), (5) 식은  $\bar{m}$  및  $\sigma$ 의 신뢰성을 의미한다.  $\alpha=0.1$ 에서  $n=10$ 의 경우 평균값의 신뢰 구간은 ( $\bar{m} \pm 0.58\sigma$ )이고, 표준편차의 구간은  $0.73\sigma < \sigma < 1.64\sigma$ 가 된다.

Table 10.  $\bar{m}$  및  $\sigma$ 의 신뢰구간 산출파라미터

n	$\frac{t(n-1, \alpha)}{n^{\frac{1}{2}}}$		$\left( \frac{n-1}{\chi^2(n-1, \frac{\alpha}{2})} \right)^{\frac{1}{2}}$		$\left( \frac{n-1}{\chi^2(n-1, 1-\frac{\alpha}{2})} \right)^{\frac{1}{2}}$	
	$\alpha=0.1$	$\alpha=0.02$	$\alpha=0.1$	$\alpha=0.02$	$\alpha=0.1$	$\alpha=0.02$
2	4.465	22.50	0.510	0.387	18.26	79.81
3	1.686	4.021	0.578	0.466	4.407	9.975
5	0.953	1.676	0.649	0.549	2.372	3.670
10	0.580	0.892	0.729	0.644	1.644	2.075
20	0.387	0.568	0.794	0.724	1.370	1.578
30	0.310	0.449	0.825	0.765	1.280	1.426

2) 2 회 분석시의 표준편차  $\sigma$ 의 추정

동일시료를 2 회 측정하는 방법은 분석의 관습으로 널리 행해지는 방법이다.

2 회 측정의 차이로 표준편차 $\sigma$ 를 추정하는 방법은 다음과 같다.

$$\sigma = 1/d_2 \times R \quad \dots\dots\dots (6)$$

여기서 R은 함수율이 유사한 다수 시료에 대한 2회 측정치의 평균값을 의미한다.  $1/d_2$  값은 Table 11의  $n=2$ (2회분석)값을 사용한다.  $n>2$ 에 대해서도 (6)식을 사용하여  $\sigma$ 가 추정된다.

Table 11.  $1/d_2$ 값

$n'$	$1/d_2$
2	0.8862
3	0.5908
4	0.4857
5	0.4299
6	0.3946
7	0.3698
8	0.3512
9	0.3367
10	0.3249

**나. 정확도(Accuracy)**

정확도는 일반적으로 표준분산값과 X선 분석값과의 차이의 표준편차로 정의된다. 자유도가 2이기 때문에 다음식에서 구해진다.

$$\sigma_d = \left( \frac{\sum (W_i - X_i)^2}{n-2} \right)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

표준값이 절대적이라 한다면 자유도는 1이 된다.

또한 검량선 작성시의 정확도(검량선정확도)도 위식에서 정의되는데 matrix 보정항(m개)을 더하여 회귀계산하는 경우는 (m+2)가 된다. 단, 여기서 n은 시료수이다.

## 2. 계측의 통계오차

형광X선분석에 있어 기기의 안정성, 기계적 재현성이 확보되어 이것에 따른 오차가 무시된다 하여도 통계오차(Statistical error of counting)를 고려해야 한다.

X선 강도(Count수)는 계수관에 입사한 광량자를 펄스로서 계수한 것이다. 그러므로 계수값은 본질적으로 기계적 오차를 가진다.(Random error)

### 가. 통계오차

측정된 X선의 계수값(N)은 Random현상분포가 되어 그 표준편차는  $N^{1/2}$ 에서 얻어진다. 이것을 통계오차라 한다.

$$\sigma_{cal} = N^{1/2} \dots\dots\dots (8)$$

$$\sigma\% = \frac{\sigma}{N} \times 100(\%) = \frac{1}{N^{1/2}} \times 100(\%) \dots\dots\dots (9)$$

단, N : 전 count 수

$\sigma_{cal}$  : N에서 추정된 통계오차(counts)

$\sigma\%$  : 표준편차율

(9)식에서 N을 크게 하면  $\sigma\%$ 는 작게된다. 실측의 반복재현정도(Repeatability)는 식(1)에서 다음과 같이 구해진다.

$$\sigma_{obs} = \left( \frac{\sum_i (I_i - \bar{I})^2}{n-1} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (10)$$

단,  $I_i$  = i회재의 측정값

$\bar{I}$  = 평균값 (=  $\sum_i I_i / n$ )

계수값의 평가에 있어 중요한 점은 기기에 의한 오차가 무시될 경우  $\sigma_{obs} \approx \sigma_{cal}$ 이다. 실제의 함유율로의 환산은 검량선을 ( $W=ai+b$ )라 하면 ( $a \times \sigma_{cal}$ ) 또는 ( $a \times \sigma_{obs}$ )로 구해진다.

### 나. 백그라운드 영향이 있는 경우의 표준편차

백그라운드를 소거할 경우의 표준편차는 다음 식으로 구해진다.

$$\sigma_P = (\sigma_{P+B}^2 + \sigma_B^2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (11)$$

여기서  $\sigma_{P+B}$  : 피크+백그라운드의 표준편차

$\sigma_B$  : 백그라운드 표준편차

**다. 대비측정에 의한 표준편차율**

표준 시료와의 대비 측정의 표준편차율은 다음식으로 얻어진다.

$$\sigma\% = (\sigma_{st}\%^2 + \sigma_{un}\%^2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (12)$$

여기서  $\sigma_{st}\%$  : 표준시료의 표준편차율

$\sigma_{un}\%$  : 미지 시료의 표준편차율

**라. 레코더 기록에 의한 표준편차**

자동기록법에 의해 기록지 위에 나타나는 X선 강도는 전기 회로에 시정수( $\tau$ sec)를 갖게 하여 X선의 결보기 변동을 작게 한다. 이 경우의 표준편차는 다음식으로 얻어진다.

$$\sigma = \left(\frac{n}{2\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (13)$$

n : 계수율(count/sec : cps)

이상과 같이 형광X선분석은 이론적으로 재현 精度의 추정이 가능하여 필요 精度와 비교하여 기기의 측정조건을 쉽게 설정할 수 있는 특징이 있다.

백그라운드가 문제가 되는 경우도 같다.

(11)식에서  $\sigma_P\%$ 와 측정시간 T의 관계가 구해진다.

$$\sigma_P\% = \frac{100}{T^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{(n_{P+B} + n_B)^{\frac{1}{2}}}{n_{P+B} - n_B} \dots\dots\dots (14)$$

단,  $n_{P+B}$  : 피크 위치에서의 계수율(cps)

$n_B$  : 백그라운드의 계수율 (cps)

T : 측정시간(피크 위치와 백그라운드 위치는 같은 측정 시간 T가 된다)

### 3. 검출한계

#### 가. 검출한계(Limit of detection)의 정의

검출하한(Lower limit of detection)이라고도 한다.

최근까지 검출한계에 대한 정의는 통일적인 것이 없고 각 개인이나 기기제작업자가 각각 정의 내려 사용되고 있는 실정이다. 과학적 증거에 입각하여 정의를 최초로 제안한 것은 카이저(Kaiser)이다. 그는 1947년 브랑크(Blank)값의 표준편차의 3배의 측정값이 얻어지는 농도를 검출한계로 정하여 제안하였다.

X선 강도의 변동은 Random현상으로 그 분포는 정규분포인 것은 앞서 서술하였다. 즉 Blank 시료(백그라운드 강도)를 측정시 강도도 변동한다.

표준편차의 3 배 이상의 피크 강도가 얻어졌을 때 99.87%의 신뢰도로 검출되었다고 말할 수 있다.

실제적으로는  $2\sigma_B$ 라도 97.73%의 신뢰도라 발표되는 경우도 있으므로 정의를 확인할 필요가 있다.(Table 9 참조)

Fig 10에 나타내었듯이  $\bar{I}_B$ ,  $\sigma_B$ 를 정의할 경우 검출이 가능하였다고 판단되는 최저 강도  $I_L$ 은 다음과 같다.

$$I_L = \bar{I}_B + K \cdot \sigma_B \dots\dots\dots (15)$$

검량선이 직선( $W = aI + b$ )이라고 한다면 검출한계는 (16) 식과 같다.

$$L.L.D = a \cdot K \cdot \sigma_B \dots\dots\dots (16)$$

즉

L.L.D : 검출 한계((Low limit of detection)

a : 검량선 정수

#### 나. 형광X선분석에서의 검출한계의 산출법

형광X선분석에서의 검출한계의 산출법으로서는 브랑크 시료를 직접 측정하는 것보다도 오히려 다음 방법이 일반적으로 사용되고 있다.

1) 검량선에서 구하는 방법(Fig 11)

저함유율의 시료 수점에서 검량선 ( $W=aI+b$ )을 구해 함유율이 0 ( $W=0$ )에서의 X 선 강도 ( $I=-b/a$ )를 산출하여 다음 식에서 검출한계를 산출한다.

$$\text{검출한계 L.L.D} = 3 \cdot a \cdot \left( \frac{-b}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (17)$$

I는 total count

계수방식이 다른 경우 (17)식은 사용할 수 없다. 그 경우 앞서 서술했던 시료의 반복 정도(Precision)를 구해 Fig 12처럼 y축 함유율, x축 표준편차( $\sigma$ )로 하여 검출한계로 한다. (L.L.D = 3 M%)

검출한계는 사용시료(matrix)에 따라 변동한다. 또한 함유율이 높은 시료에서 L.L.D를 구할 수는 없다.

2) 1점 시료로 검출한계를 구하는 방법(Fig 13)

이미 알고 있는 함유율로 검출한계에 가까운 저함유율 시료 1점으로 검출한계를 구하는 방법은 다음과 같다.

$$\text{L.L.D} = 3 \cdot 2^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{W}{(R_{P+B} - R_B)} \cdot \left( \frac{R_B}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (18)$$

W : 함유율

$R_{P+B}$  : 피크의 계수율 (cps),  $R_B$  : 백그라운드의 계수율 (cps)

T : 측정시간

( $R_{P+B} - R_B$ )가  $R_B$ 에 비해 작을 경우  $\sigma_P = (\sigma_{P+B}^2 + \sigma_B^2)^{1/2} \approx 2^{1/2} \sigma_B$ 가 되어 피크와 백그라운드를 독립으로 측정하는 경우 등 2<sup>1/2</sup>배 만큼 L.L.D를 크게 예측하지 않으면 검출한계의 신뢰성이 유지되지 않는다.

다. 감도, 보증한계 및 정량하한

1) 감도(Sensitivity)

고감도 분석이라고 말하는 경우 여기에는 극히 낮은 농도 또는 극소량까지 검출하는 것을 의미한다. 그러나 감도와 검출한계는 다르다. 감도는 농도의 변화량에 대한 측정 강



도의 변화량 즉, 검량선의 균배로 정의된다. 검량선이 곡선인 경우 감도는 농도와 함께 변화한다. 따라서 감도가 높다고 해서 반드시 검출한계가 낮다고 할 수는 없다.

### 2) 보증한계(limit of guarantee of purity)

식 (16)으로 i원소의 검출한계를 구한 값이 1 ppm인 경우 동종의 주어진 시료를 같은 분석 방법으로 분석하여 검출이 안되었을 때 시료 중의 i원소농도는 1 ppm이하로 말할 수 있을까? (Fig 14)

이 문제의 해답이 보증한계이다. Fig중의  $\beta = \alpha$ 가 되는 위험율로 보증한계는 정의된다.

$$(\text{보증한계}) = 2 \times (\text{검출한계}) \dots\dots\dots (19)$$

따라서 앞의 질문에 대한 답은 위험율  $\alpha$ 로 2 ppm이하라 할 수 있다.

지금까지 서술한 것은 결정된 분석 방법에서 1회 측정의 정량결과에 적용된다. 만약 n 회 측정하여 평균값을 얻은 경우에는 신뢰구간은  $1/n^{1/2}$ 이 되어 검출한계 가까운 측정이라도 상당히 신뢰성이 향상된다.

### 3) 정량하한(Lower limit of determination)

정량하한은 요구된 정량 정도에 의해 결정되는 값으로 검출한계와 같이 한 마디로 정의되기 어렵다.

동일분석법이라도 1%의 정도가 요구되는 경우와 10%의 경우는 정량하한이 다르다. 정량한계(determination limit)란 정량 가능한 상한에서 하한까지를 말한다.

## VI. 결 언

최근 우리나라에서도 문화재자료 특히 고고출토유물에 대한 비파괴 분석인 형광X선분석법이 적용되고 있다. 그러나 대부분의 경우 고고유물은 장기간에 걸친 표면 부식으로 두껍게 표면이 녹 생성물로 덮여 있다. 이러한 자료를 단지 문화재에 직접 손상이 없는 비파괴 분석법인 형광X선분석법으로 분석하여 어떤 결론을 추론하는 것은 상당히 위험한 결과를 초래한다.

형광X선분석법은 표면 분석법으로 측정분석영역의 크기는 수십 nm에서  $\mu\text{m}$ , 측정 깊이는 불과 0.1mm 이하의 표면층인 점을 고려하면 두껍게 부식녹으로 덮인 자료의 분석값이 실제의 참값을 대표한다고 할 수 있을까? 또한 부식 정도에 따른 함유 원소의 거동

예를 들면 청동합금유물의 녹생성물의 Sn의 농축 및 Sn, Pb의 편석 현상 등을 주위 값이 살펴야 한다. 일부 국내에서 발표되는 형광X선분석에 의한 청동자료의 표면 분석 결과는 이러한 관점에서 새롭게 해석되어야하지 않을까?

측정방법에 대한 정확한 이해 없이 무리한 분석데이터의 발표는 그 발표물이 아무런 검증없이 제2, 제3의 오해를 야기시켜, 자연과학자에 의한 과학적 분석 결과가 신뢰성 없이 모두 매도되어 버리게 된다. 고고학, 미술사를 비롯한 인문계 학자가 자연 과학적 연구 방법에 대한 불신감, 경시성은 이러한 경솔한 분석 결과 발표에 기인한다 하겠다.

따라서 문화재 자료에 대한 과학적 분석은 다음과 같은 점을 고려해야 한다.

- ① 문화재 자료의 특성, 주위환경, 특히 오염물 부착여부를 확인하여 그 목적에 적절한 분석 방법을 택한다. 특히 비파괴 분석이 최우선적으로 고려되어야 하고 파괴 분석인 경우 시료 채취의 위치 선정, 채취 갯수에 대해 면밀한 검토가 필요하다.
- ② 적용 분석 방법에 대한 조건, 오차 범위를 검증하고 크로스체킹을 하여 분석 결과에 대한 신뢰도를 높여야 한다.
- ③ 분석 결과의 해석에 있어서는 해당 전문 분야와 긴밀한 학제적 협조 체제를 구축하여 그 결과가 적합한지 여부를 검토해야 한다.

□ 參考文獻 □

1. M. H. Klaproth ; “Sur quelques vitrifications antiques,” in Memoires de l’ Academie Royal des Sciences et Belles-Letters, Classe de Philosophie experimentale, Berlin, pp. 3-16 (1801)
2. H. Davy ; “Some Experiments and Observations on the colors used in Painting by the Ancients,” Phil. Trans., Vol. 105, pp. 97-124 (1815)
3. R. J. Gettens ; “The Freer Chinese Bronzes” Vol. II Technical Studies, Smithsonian Institution, Freer Gallery of Art. Washington (1969)
4. Earle R. Caley : “Heterogeneity of Ancient Metals and Sampling Problem,” Analysis of Ancient Metals, Pergamon press pp. 5-6 (1964)
5. 3과 동일
6. 4와 동일
7. D. M. Metcalf, F. Schweizer ; “The metal contents of the Silver pennies of William and Herry I (1087-1135),” Archaeometry 13, 2, pp. 177-190 (1971)
8. 近重眞澄 ; 東洋練金術 (1927)
9. 佐野有司, 富永健 ; 中國古錢中の元素の偏析に關する研究, 古文化財の科學, 27, 12-17 (1982)
10. 姜大一, 杉下龍一郎 ; 古代韓半島における鍍金資料の分析研究, 古文化財の科學, 36, 26-34 (1991)
11. 姜大一, 韓半島出土鍍金資料の分析, 文化財, 26, 181-199 (1993)
12. 肥塚隆保 ; 日本で出土した古代 ガラスの歴史的變遷に關する科學的 研究, 東京藝術大學 博士學位論文 (1997)
13. 12와 동일
14. 12와 동일
15. 服部哲則 ; 青銅製品機器分析の基礎的研究, 國立歷史民俗博物館研究報告, 38, 301-320 (1992)
16. 澤田正昭 ; 青銅遺物の組成とサビ, 文化財論叢 (奈良國立文化財研究所 30周年 記念 論文集), 同朋社, pp. 1221-1232 (1982)
17. けい光X線分析の手引 ; 理學電氣工業株式會社 (1982)
18. 大野勝美 外 ; X線分析法, 共立出版 (1987)
19. 合志陽一, 佐藤公隆 編 ; エネルギー-分散型X線 分析學會出版センター (1989)

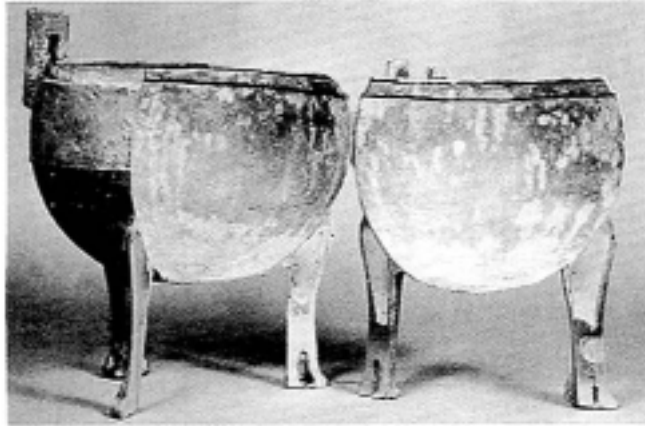
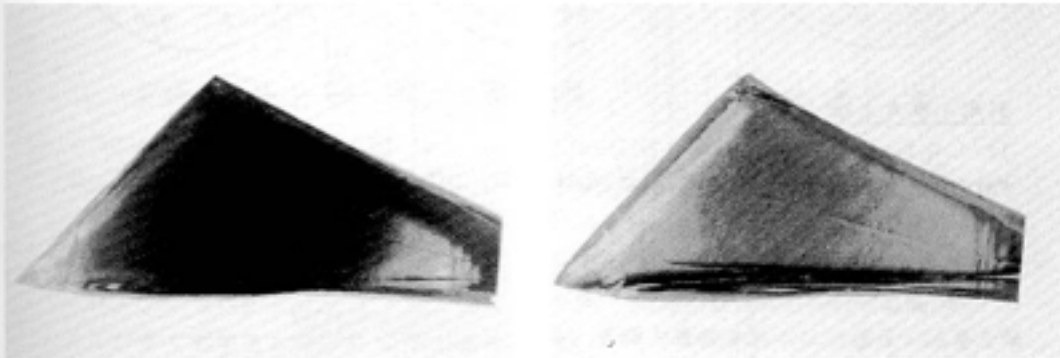


Photo 1. 青銅鼎을 절단한 상태  
 ((3)의 R.J.Gettens의 "The Freer Chinese Bronze"에서)



測定終了直後

測定後30日經過後

Photo 2. 波長分散型螢光X線分析裝置로 測定한 標準鉛유리의 X線에 의한 着色現象 (12)

Photo 1. 青銅鼎을 절단한 상태  
 ((3)의 R.J.Gettens의 "The Freer Chinese Bronze"에서)

測定終了直後

測定後30日經過後

Photo 2. 波長分散型螢光X線分析裝置로 測定한 標準鉛유리의 X線에 의한 着色現象 (12)

50KV-50mA,1deg/min, Crystal:EDDT/LiF로 측정 한 結果, X線照射로 color center(色中心)이 原因이 되어 着色(黑化)되었다. 에너지-分散型螢光X線分析裝置에서는 波長分散型보다 資料에서 檢出器까지의 X線通路거리가 대단히 짧기 때문에 強度가 큰 X線을 照

射할 필요가 없고, X線照射에 의한 着色現象은 일어나지 않는다. 에너지-分散型螢光X線分析裝置에서는 波長分散型螢光X線分析裝置에 비해 100分の 1의 電流값으로 分析 가능 하다.

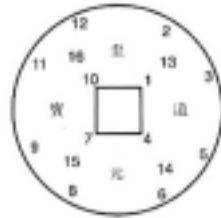


Fig. 1-1. 貨幣 내에서 試料片을 採取한 位置



Fig. 1-2. 各位置에서의 主成分 Cu, Pb, Sn 濃度

Cu 濃度                      Pb 濃度                      Sn 濃度

Fig. 1-1. 貨幣 내에서 試料片을 採取한 位置

Fig. 1-2. 各位置에서의 主成分 Cu, Pb, Sn 濃度

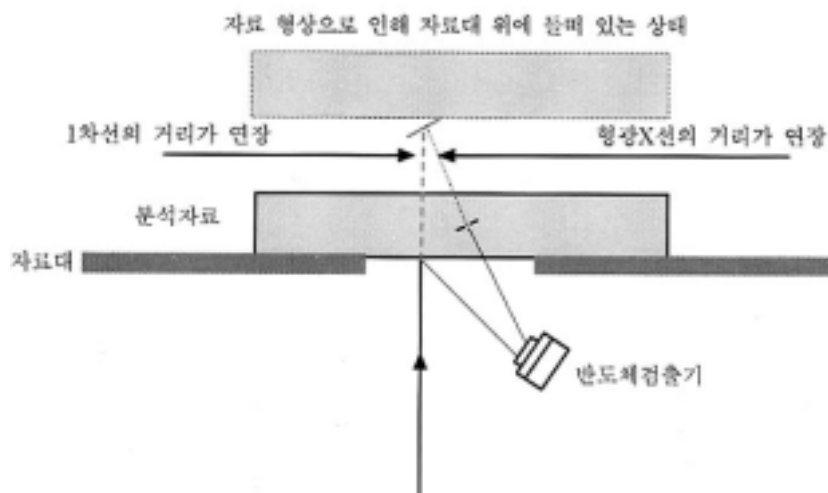


Fig. 2. 에너지 分散型螢光X線分析裝置의 資料 設置와 幾何學的配置

Fig. 2. 에너지 分散型螢光X線分析裝置의 資料 設置와 幾何學的配置

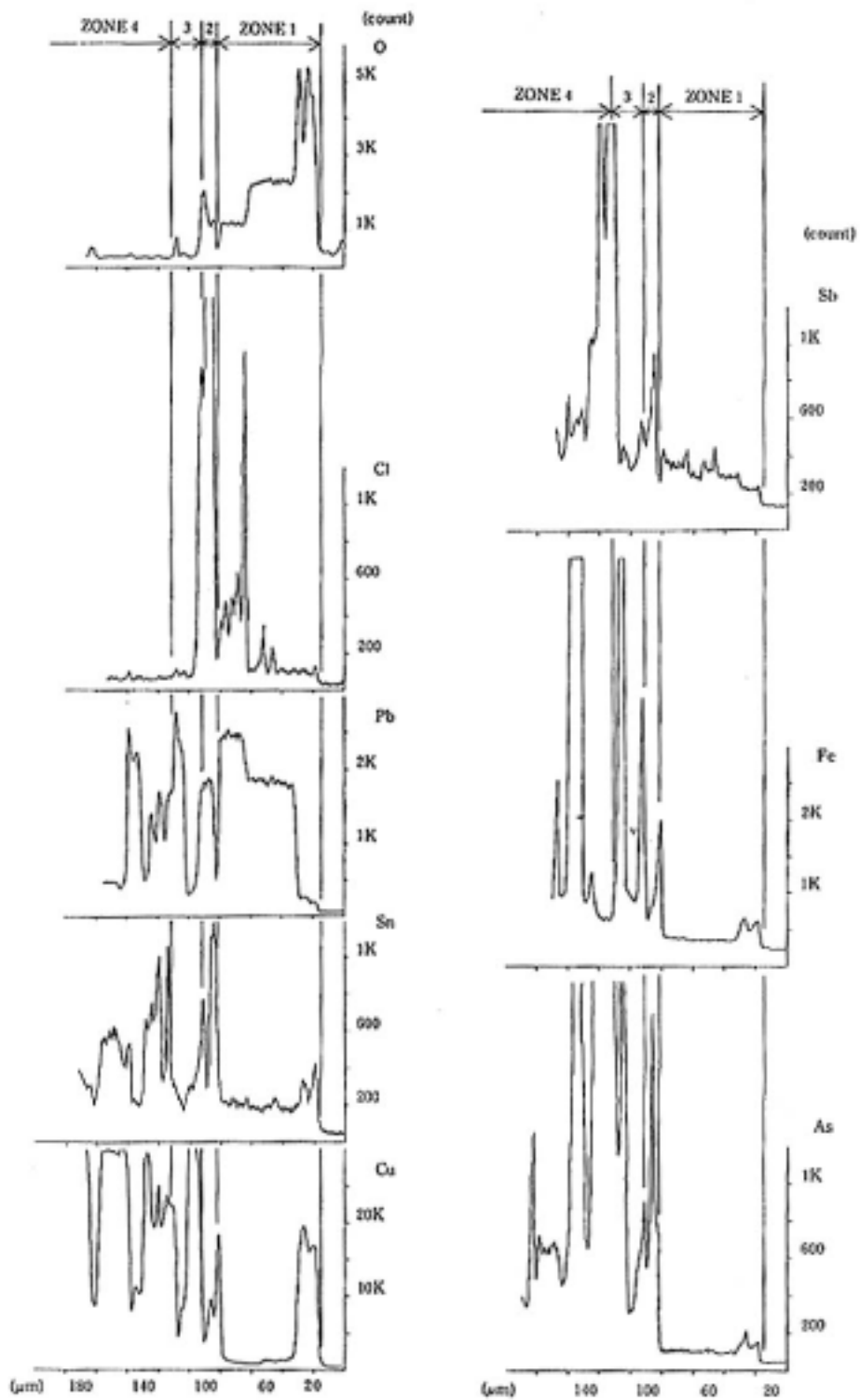


Fig. 3. 靑銅 資料의 EDX分析에 의한 線分析 결과

Fig. 3. 靑銅 資料의 EDX分析에 의한 線分析 결과



Fig. 4



Fig. 5

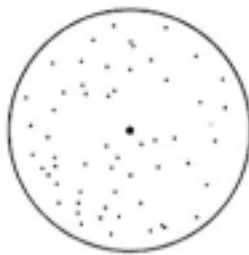


Fig. 6

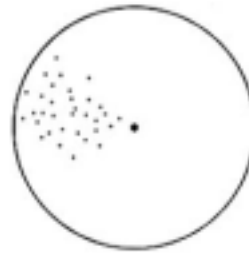


Fig. 7

Fig. 4, 5, 6, 7. 分析값에 있어 正確도와 精度의 關係 (중심의 검은 점을 참값으로 한다)

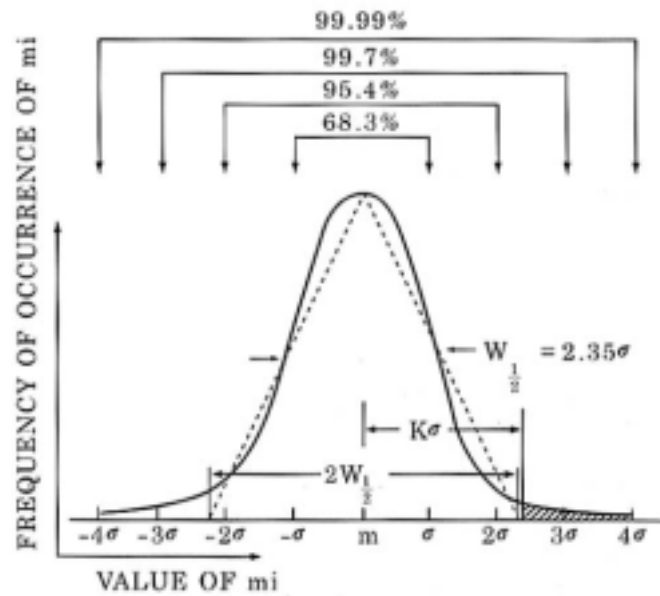


Fig. 8. 가우스 分布

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 4, 5, 6, 7. 分析값에 있어 正確도와 精度의 關係 (중심의 검은 점을 참값으로 한다)

Fig. 8. 가우스 分布

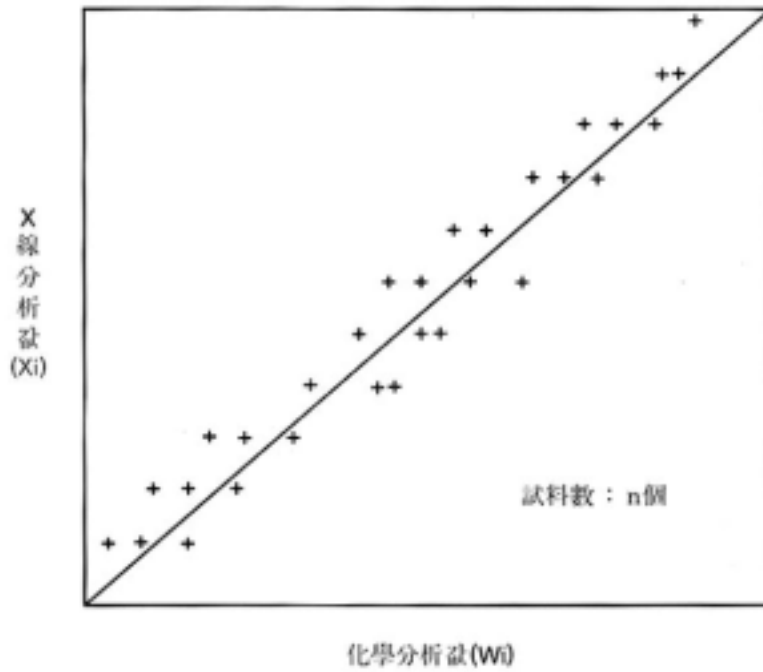


Fig. 9. 正確度

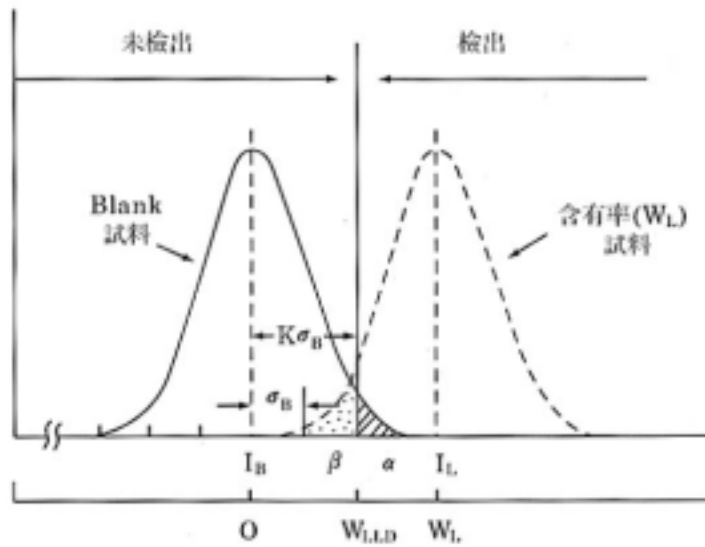


Fig. 10. Blank試料의 測定強度 平均값( $\bar{I}_B$ )과 標準偏差( $\sigma_B$ )關係  
( $\alpha$ :正規分布의 上限確率)

Fig. 9. 正確度

Fig. 10. Blank試料의 測定強度  $\bar{I}_B$  平均값( )과 標準偏差( $\sigma_B$ )關係  
( $\alpha$ :正規分布의 上限確率)



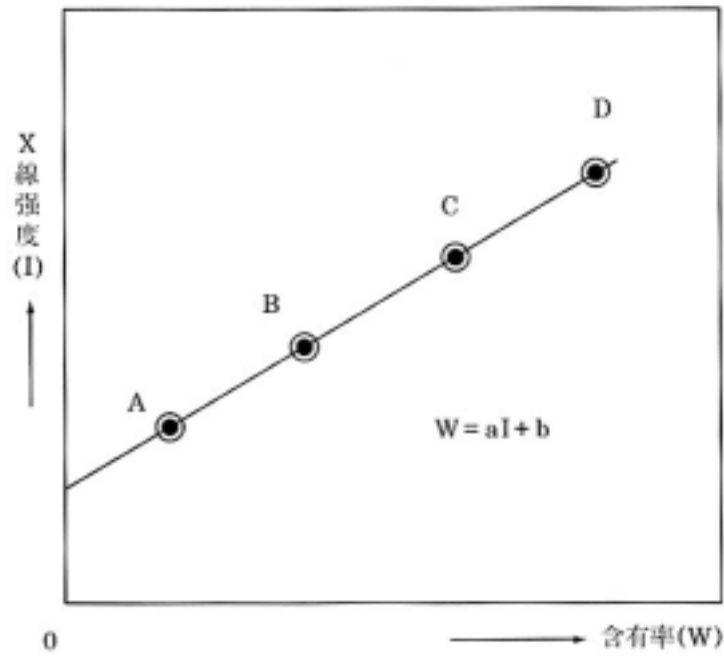


Fig. 11. 檢量線에 의한 檢出限界의 算出

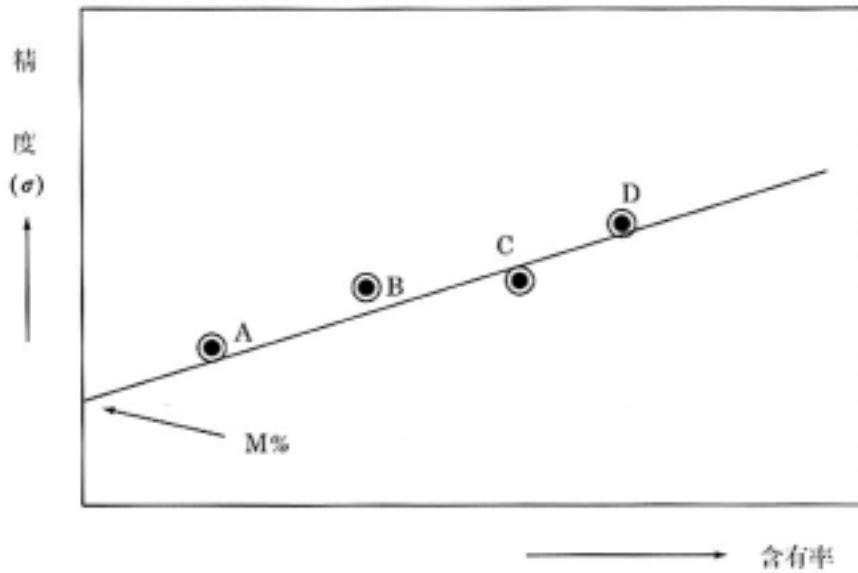


Fig. 12. 計數方法이 다른 경우의 檢出限界의 算出法

Fig. 11. 檢量線에 의한 檢出限界의 算出

Fig. 12. 計數方法이 다른 경우의 檢出限界의 算出法

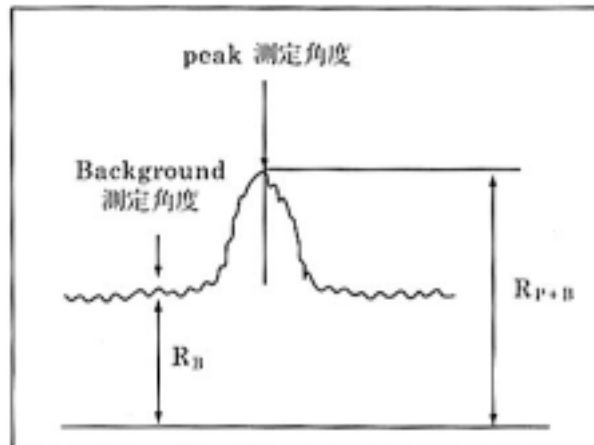


Fig. 13. 試料1点에서의 檢出限界

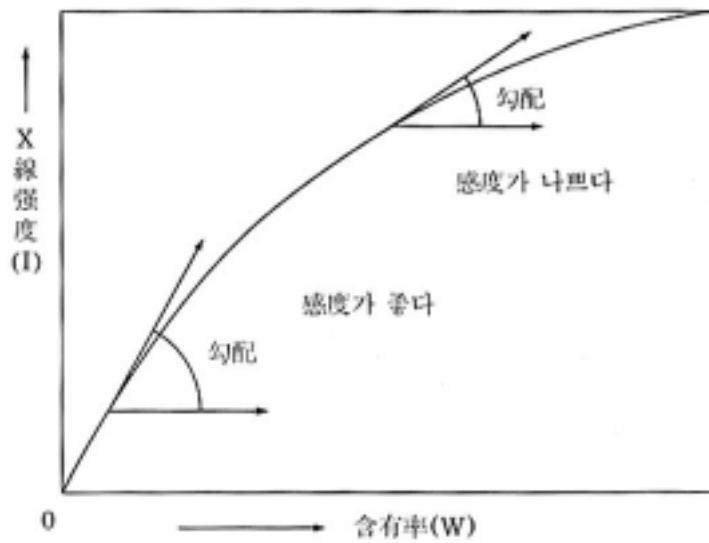


Fig 14. 含有率과 感度  
(직선 검량선에서는 감도는 일정하다)

Fig. 13. 試料1点에서의 檢出限界  
Fig 14. 含有率과 感度  
(직선 검량선에서는 감도는 일정하다)