금속문화재 성분분석을 위한 휴대용 XRF 정량분석법 연구

A Study on the Quantitative Analysis of Portable XRF for the Components Analysis of Metal Cultural Heritage

임소망¹, 권영숙², 조영래³, 정원섭^{3,*}

¹부산대학교 대학원 문화유산보존과학전공, ²부산대학교 문화유산보존연구소, ³부산대학교 재료공학부

So-Mang Lim¹, Young-Suk Kwon², Young-Rae Cho³, Won-Sub Chung^{3,*}

¹Department of Cultural Heritage and Conservation Science, Graduate School, Pusan National University, Busan 46241, Korea

²Cultural Heritage Preservation Research Institute, Pusan National University, Busan 46241, Korea

³Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

Received June 30, 2021

Revised August 6, 2021

Accepted August 13, 2021

*Corresponding author

E-mail: wschung1@pusan.ac.kr

Phone: +82-51-510-2848

Journal of Conservation Science

2021;37(5):451-463

<https://doi.org/10.12654/JCS.2021.37.5.04>

37.5.04

pISSN: 1225-5459, eISSN: 2287-9781

© The Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

초 록 본 연구에서는 금-구리합금 표준시료 4점을 대상으로 휴대용 X-ray fluorescence spectrometry (XRF) 검출기별 성분분석을 진행하였고, 그 결과를 바탕으로 ICP-OES 표준값이 기준인 검량선을 작성하여 정확도를 향상시키고자 하였다. 휴대용 XRF 분석 결과, 절대오차는 Au의 경우 0.3~3.7 wt%, Cu의 경우 0.2~8.2 wt%를 보였고, 오차범위와 표준편차가 검출기마다 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 검량선을 작성하여 교정한 결과, Au의 상대오차율은 최대 9.8%에서 3.5%로, Cu의 상대오차율은 최대 14%에서 3.7%로 감소하여 정확도가 향상된 것을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 미지시료를 활용한 검량선 정확도 재확인 실험을 수행하였고, 미지시료의 측정값이 검량선 범위 안에 포함된다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 금속문화재의 성분을 정확하게 분석하기 위해서는 유물에 적합한 검출기인지 확인한 후에 각 원소에 대한 검량선을 작성하여 교정해주는 것이 필요하다고 판단된다.

중심어 금속문화재, 비파괴 분석, 휴대용 XRF, 정확도, 검량선

ABSTRACT In this study we conducted component analyses of portable XRF detectors using four Au-Cu alloy standard samples to improve their accuracy by drawing up a calibration curve based on ICP-OES standard values. The portable XRF analysis found absolute errors of 0.3 to 3.7 wt% for Au and 0.2 to 8.2 wt% for Cu, confirming that the error range and standard deviation differed from one detector to another. Furthermore, the calibration curve improved their accuracy, such that the relative error rates of Au and Cu decreased from 9.8% and 14% to 3.5% and 3.7%, respectively. Accordingly, an experiment to confirm the calibration curve was conducted using unknown samples, finding that the measured values of the unknown samples fell on the calibration curve. Therefore, to accurately analyze the components of metal cultural heritage items, it is necessary to prepare a calibration curve for each element after checking whether the detector is suitable for the artifact.

Key Words Metal cultural heritages, Non-destructive analysis, Portable XRF, Accuracy, Calibration curve

1. 서 론

금속은 안정된 상태의 광석을 제련하여 얻은 것으로서, 금속문화재는 철(Fe), 구리(Cu), 주석(Sn), 금(Au), 은(Ag), 납(Pb), 아연(Zn), 수은(Hg) 등의 금속을 그대로 가공하거나 합금 및 도금의 방법으로 제작된 것을 말한다. 한

반도의 금속문화는 기원전 10세기경 중국 요령지방을 통해 시베리아 및 내몽고 일대의 청동문화가 유입되면서 시작된 것으로 보고 있다(Kwon, 1999). 기원전 4~3세기경에는 중국의 연(燕)나라로부터 철기문화가 전해지면서 철제 농기구 및 무기류 등을 생산하게 되어 고대국가를 형성할 수 있는 토대가 마련되었으며(Song, 1997), 삼국시

대 이후 고려시대, 조선시대를 거치면서 금속문화는 도금 기법, 누금세공기법, 상감기법 등의 기법을 사용하여 더욱 발전될 수 있었다(Kim, 2006).

앞서 언급한 Fe, Cu, Sn, Au, Ag 등의 금속은 특유의 광택을 가지고 있으며, 풍부한 전성(展性)과 연성(延性)으로 가공하기가 쉽다(Moon, 2004). 또한 다른 금속과 합금 시 화학적·물리적 성질이 변하는 특성이 있다(Gang and Moon, 1997). 하지만 Au를 제외한 금속은 오랜 시간이 경과되면 주변 환경과의 전기·화학적 영향으로 인해 원래의 안정된 상태로 돌아가고자 부식이 진행된다. 이 과정에서 생성된 부식물을 제거하고 손상 없이 원형을 보존하기 위해서는 재질 및 부식물에 대한 비파괴적인 과학 조사가 필요하다.

금속문화재 비파괴 성분분석에 대한 선행연구에서는 X-선 형광 분석(X-ray Fluorescence Spectrometry: XRF)과 주사전자현미경 결합 에너지 분산형 분광 분석(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: SEM-EDS)이 자주 활용되었다. XRF는 청동합금에 포함된 다양한 원소를 동시에 분석할 수 있었고(Gang and Chung, 1988; Gang *et al.*, 1990), SEM-EDS는 금동 및 철기 유물의 미세조직을 분석하여 제작기법 및 주조기술사에 대해 규명할 수 있었다(Im *et al.*, 1991; Chung, 2002). 그러나 시료 채취의 한계와 분석 정도의 불확실성으로 인해 비교적 신뢰도가 낮은 분석 방법으로 보고 정성분석에 활용되는 경우가 많았으며, 정량분석이 되었다고 하더라도 정확한 정량분석 데이터로 보기에는 어려움이 있었다.

그렇지만 20세기 이후 기술의 발전으로 XRF의 검출기 성능이 점차 향상되면서 분석 대상과 유사한 조성을 가지는 표준시료를 구비하여 성분분석을 할 경우 확실한 정량 분석이 가능하게 되었다. 감은사지 동삼층 석탑의 사리함

유물, 익산 왕궁리 유적 출토 금제품, 미륵사지 석탑 출토 사리장엄 금제유물 등의 경우 표준시료를 가지고 XRF 분석을 진행하여 정확도를 높이고, 제작기법에 관한 기초자료를 확보할 수 있었다(Moon *et al.*, 2000; Han and Kim, 2010; Kwon *et al.*, 2014).

이때 분석 정확도를 더 높이기 위해서는 유물의 재질에 맞게 보정된 XRF가 개별적으로 필요하지만 경제적인 측면이 고려되어야 하기 때문에 1대의 XRF를 검량선으로 보정하여 사용하는 것이 효율적인 분석방법이라 할 수 있다. 이와 관련된 연구로는 벤치탑 XRF와 휴대용 XRF를 분석조건에 따라 비교하고 검량선을 작성하여 정량성을 평가하는 연구가 있다(Lim, 2009). 그러나 휴대용 XRF의 검출기별 분석 차이를 확인하고 검량선 교정 전후의 향상성을 검토하는 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구는 금-구리합금 표준시료 4점과 휴대용 XRF 4대의 검출기를 사용하여 성분분석을 진행한 후, 그 결과를 토대로 ICP-OES 표준값이 기준인 검량선을 작성하여 교정 전후의 결과를 비교해 휴대용 XRF의 정확도를 향상시키는 것이 목적이다.

2. 실험방법

2.1. 분석시료

분석시료는 부산 귀금속 거리 내 공방에서 제작한 금-구리합금 표준시료를 사용하였다(Figure 1). 금-구리합금 표준시료는 부식의 영향이 적은 Au와 Cu합금으로 구성되어 있으며, Table 1과같이 금의 품위에 따라 캐럿(Karat) 단위를 사용하여 순도를 나타낸다. 또한 순금 함유량을 백분율(%)로 표시할 수 있다(Blaber *et al.*, 2010). 이 가운

Figure 1. Au-Cu alloy standard samples (10 mm × 10 mm × 1 mm).

Table 1. General Au, Cu content according to Karat units (wt%)

Element \ Karat	10 K	12 K	14 K	18 K	20 K	22 K	24 K
Au	41.6	50.0	58.5	75.0	83.3	91.6	99.9
Cu	58.4	50.0	41.5	25.0	16.7	8.4	0.1

데에서 지금까지 출토되었던 금제유물과 유사한 금 순도를 보이는 10 K, 14 K, 18 K, 24 K 총 4점을 선정하여 실험에 적용하였다.

2.2. 분석방법

금속문화재의 성분분석은 크게 파괴 분석과 비파괴 분석으로 나뉘는데 파괴 분석으로는 유도결합 플라즈마 질량분석(Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy: ICP-MS), 유도결합 플라즈마 광학방출분광분석(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy: ICP-OES), 원자 흡수 분광법(Atomic Absorption: AA), X-선 회절 분석(X-Ray Diffraction: XRD) 등이 있다. 또한 비파괴 분석으로는 주사전자현미경-에너지 분산형 분광 분석(SEM-EDS), X-선 형광 분석(XRF) 등이 있다. Figure 2에서는 금속문화재 성분분석에 활용되는 기기 분석 방법의 검출 한계를

나타내었다.

ICP-MS와 ICP-OES 그리고 AA의 경우에는 검출 범위가 ppm에서 ppt까지로 정밀하기 때문에 정확한 정량분석이 가능하지만 시료에 손상을 입히는 방법이므로 문화재 분석에서는 한정적으로 실시하고 있다. XRD의 경우에는 결정구조 분석, SEM-EDS의 경우에는 미세조직 및 표면 이미지 분석이 용이하지만 검출 범위가 0.1%에서 100%까지이고, 분석 시간이 XRF에 비해 빠르지 않다. XRF의 경우에는 검출 범위가 0.1%에서 ppm까지로 넓고, 재현성이 우수하며, 시료에 대한 전처리가 필요하지 않다는 장점이 있기 때문에 문화재 분석에서 다양하게 사용되고 있다. Table 2에서는 ICP, AA, XRD, SEM-EDS, XRF 분석 방법을 조건별로 정리하여 가장 우수(perfect: ●), 우수(good: ○), 보통(normal: △)으로 표시하였다(PerkinElmer Inc., 2018; EAG Laboratories, 2020).

Figure 2. Limit of detection of instrument analysis method. (PerkinElmer Inc., 2018; EAG Laboratories, 2020)**Table 2.** Comparison of ICP, AA, XRD, SEM-EDS, XRF analysis methods (PerkinElmer Inc., 2018; EAG Laboratories, 2020)

Methods \ Condition	ICP	AA	XRD	SEM-EDS	XRF
Precision	●	●	○	△	○
Reproducibility	○	○	○	△	●
Ease of preprocessing	△	△	○	○	●
Analysis time	△	△	○	○	●

[perfect: ●, good: ○, normal: △]

이에 따라 XRF의 장점을 모두 포함하고, 이동의 편의성까지 겸비한 휴대용 X-선 형광 분석(Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Portable XRF)을 활용하여 금속 문화재 성분분석의 정확도 향상에 관한 실험을 진행하였고, ICP-OES의 분석결과를 표준값, Portable XRF의 분석 결과는 측정값으로 사용하였다.

2.3. 분석조건

유도결합 플라즈마 광학방출분광기(ICP-OES)는 Optima 8300DV (PerkinElmer, UK)를 사용하였으며, 전처리 과정은 다음과 같다. 시료 약 100~300 mg에 왕수를 소량 첨가하여 180도 가열판에서 용해시켰다. 그다음 100 mL 플라스크에 옮겨 원자흡광분석용 표준원액으로 희석해 시료를 제작하였다. 제작한 시료는 각각 3회씩 분석한 후 Ag, Zn, In 등과 같은 미량성분을 제외한 주성분의 평균값을 정량화하여 사용하였다.

휴대용 XRF 분석기는 총 4종류를 사용하였고, 각 XRF의 검출기에 대해 정리하면 Table 3과 같다. 휴대용 XRF 분석조건으로는 X-ray tube 가속전압 50 kV, 방출전류 100 μ A, 측정구경 3 mm, 측정시간 30초를 기준으로 잡았으며, 시료를 각각 3회씩 측정한 후 2 wt% 이내의 Ti, Mn, Cr 등과 같은 미량 성분은 제외한 결과의 평균값을 소수점 이하 둘째 자리에서 반올림하여 사용하였다. 다만 D 검출기의 경우에는 금-구리합금 표준시료의 주성분 원소인 Au, Cu와 연관성이 없는 Al, Ti 등이 분석되었으므로 실험 결과에서 제외하였다.

2.4. 정확도 및 정밀도 산출

정량분석을 할 때, 신뢰도에 대한 핵심은 정확도(Accuracy)와 정밀도(Precision)에 있으며, 그 첫 시작은 대

상물질을 중심으로 기기를 이용한 검량선(Calibration curve)을 작성하는 것에 있다고 할 수 있다. 검량선 작성은 분석의 정확도와 정밀도, 분석 가능한 범위를 제시해주는 중요한 역할을 담당한다(Kwon and Lee, 2003). 여기서 정확도란 실험결과와 품질을 측정하는 것으로 시험결과인 측정값이 표준값에 얼마나 근접하는가에 대한 지표이며, 또한 정밀도는 지정된 조건 아래에서 시행된 각각의 반복적인 실험결과들 간의 근접한 정도를 나타내는 것이다(Hwang *et al.*, 2019).

본 연구에서는 정확도를 산출하는 기준으로 측정값과 표준값의 차이를 알 수 있는 절대오차(Absolute error)와 이러한 절대오차를 표준값에 대한 백분율로 나타낸 상대오차율(Relative error rate)을 활용하였다. 절대오차(E_A)와 상대오차율(E_R)은 아래의 식을 따른다.

$$E_A = |\bar{x} - \mu|$$

$$E_R = \left| \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \right| \times 100\%$$

$\bar{x}$ 는 측정값의 평균이며, μ 은 기준이 되는 표준값을 의미한다. 여기에서 절대오차와 오차범위가 작을 때 정확도가 높다고 볼 수 있으며, 상대오차율의 값이 0%에 가까울 때 또한 정확도가 높은 것으로 판단된다(Lim, 2009; Park, 2017; University Chemical Textbook Research Association, 2017).

또한 정밀도를 산출하는 기준으로 표준편차(Standard deviation)를 활용하였다. 표준편차는 아래의 식을 따른다.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

x 측정값을 나타내며, $\bar{x}$ 는 측정값의 평균이다. N-1은 자유도를 의미한다. 측정값의 표준편차가 작다는 것은 정밀도가 높은 것으로 판단된다(Lim, 2009; Park, 2017; University Chemical Textbook Research Association, 2017).

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 유도결합 플라즈마 광학방출분광법(ICP-OES)

유도결합 플라즈마 광학방출분광법(ICP-OES)을 사용하여 금-구리합금 표준시료 4점을 정량분석했을 때, Table 4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. Au는 시료 1에서 시료

Table 3. Specification of detector used in portable XRF

Detector	Specifications
A	- CUBE™ silicon drift detector - Detection element range: Mg~U - Rh Target
B	- Standard silicon drift detector - Detection element range: Mg~U - Rh Target
C	- Large area silicon drift detector - Detection element range: K~U - Rh Target
D	- Silicon PIN detector - Detection element range: K~U - Rh Target

Table 4. ICP-OES results for Au-Cu alloy standard samples (wt%)

Sample \ Element	Au	Cu	Trace element			Total
			Ag	Zn	In	
Sample 1 (10 K)	39.7	58.6	0.98	0.72	-	100
Sample 2 (14 K)	58.6	40.2	0.77	0.37	-	99.94
Sample 3 (18 K)	73.7	24.4	1.14	0.61	0.07	99.92
Sample 4 (24 K)	98.9	0.3	0.8	-	-	100

4까지 39.7~98.9 wt%, Cu는 시료 1에서 시료 4까지 58.6~0.3 wt%로 나타났다. 이는 Table 1에서 일반적인 Au 함량과는 0.1~1.9 wt%의 오차범위 내에서 일치하며, Cu 함량과는 0.2~1.3 wt%의 오차범위 내에서 일치하는 값을 보이기 때문에 표준값으로 사용할 수 있다고 판단된다. 또한 주성분 외 2 wt% 이내로 검출되는 미량원소는 시료 제작 시 포함된 불순물로 추정된다.

3.2. 휴대용 X-선 형광 분석(Portable XRF)

3.2.1. Au 분석

휴대용 XRF (Potable XRF)의 검출기로 금-구리합금 표준시료 4점을 측정된 결과에서 Au 측정값을 정리하면 Table 5와 같다. A 검출기의 경우 시료 1에서 시료 4까지 43.6~97.7 wt%의 측정값을 보이고 있다. B 검출기의 경우 41.1~98.6 wt%로 나타났다. 또한 C 검출기의 경우

Table 5. Differences of detector measure about Au element of Au-Cu alloy standard samples (wt%)

Sample	A detector	B detector	C detector
Sample 1	43.6 ±0.70	41.1 ±0.56	41.1 ±0.81
Sample 2	60.4 ±0.53	60.7 ±0.62	54.9 ±0.92
Sample 3	74.6 ±0.46	74.0 ±0.36	72.1 ±0.89
Sample 4	97.7 ±0.70	98.6 ±0.62	95.5 ±0.95

Figure 3. Comparison of measure in Au element of Au-Cu alloy standard samples according to the portable XRF detector.

41.1~95.5 wt%로 검출되었다. Table 5의 결과를 그래프로 나타내면 Figure 3과 같다. 여기에서 각 검출기에 따른 측정값의 차이를 확인할 수 있다.

이 가운데 측정값의 범위가 넓게 나타나는 시료 2와 시료 4를 확대하면 Figure 4, 5와 같다. 시료 2에서 A 검출기는 표준값과 가장 적은 1.8 wt%의 절대오차를 보이고, B 검출기는 2.1 wt%, C 검출기는 가장 많은 3.7 wt%의 절대오차를 보였다. Figure 4b에서는 시료 2의 측정값별 오차범위를 확인할 수 있다. 한편 시료 4에서는 A 검출기는 표준값과 1.2 wt%의 절대오차를 보이고, B 검출기는 가장 적은 0.3 wt%, C 검출기는 가장 많은 3.4 wt%의 절대오차를 보였다. Figure 5b에서는 시료 4의 측정값별 오차

범위를 확인할 수 있다. 따라서 Au 측정값은 각 검출기별로 0.3~3.7 wt%의 절대오차가 발생하는 것을 알 수 있다.

3.2.2. Cu 분석

그다음으로 Cu 측정값을 정리하면 Table 6과 같다. A 검출기의 경우 시료 4에서는 Cu가 기기의 검출한계보다 미량으로 함유되어 있어서 측정되지 않았고, 시료 1에서 시료 3까지는 50.4~22.5 wt%의 측정값을 보이고 있다. B 검출기의 경우 58.4~0.04 wt%로 나타났다. C 검출기의 경우 53.7~0.1 wt%로 검출되었다. Table 6의 결과를 그래프로 나타내면 Figure 6과 같다. 여기에서도 각 검출기에 따라 측정값이 달라지는 것을 확인할 수 있다.

Figure 4. Measurement results of Au element about sample 2. (a) The enlarged part. (b) Range of error between portable XRF detector values and ICP-OES values in sample 2.

Figure 5. Measurement results of Au element about sample 4. (a) The enlarged part. (b) Range of error between portable XRF detector values and ICP-OES values in sample 4.

Table 6. Differences of detector measure about Cu element of Au-Cu alloy standard samples (wt%)

Sample	A detector	B detector	C detector
Sample 1	50.4 ±0.96	58.4 ±0.55	53.7 ±0.66
Sample 2	36.5 ±0.87	37.8 ±0.46	36.6 ±0.61
Sample 3	22.5 ±0.87	23.6 ±0.56	23.7 ±0.69
Sample 4	Below detection	0.04 ±0.03	0.1 ±0.06

Figure 6. Comparison of measure in Cu element of Au-Cu alloy standard samples according to the detector.

이 가운데 측정값의 범위가 넓게 나타나는 시료 1을 확대하면 Figure 7과 같다. 시료 1에서 A 검출기는 표준값과 가장 많은 8.2 wt%의 절대오차를 보이고, B 검출기는 가장 적은 0.2 wt%, C 기기는 4.9 wt%의 절대오차를 보인다.

다. Figure 7b에서 시료 1의 측정값별 오차범위를 확인할 수 있다. 그러므로 Cu 측정값은 각 검출기별로 0.2~8.2 wt%의 절대오차가 발생하는 것을 알 수 있다.

Figure 7. Measurement results of Cu element about sample 1. (a) The enlarged part. (b) Range of error between portable XRF detector values and ICP-OES values in sample 4.

3.3. 휴대용 XRF 검량선 작성 및 재확인

3.3.1. 휴대용 XRF 검량선 작성(Au)

휴대용 XRF 검출기의 측정값과 ICP-OES 표준값 간의 상관관계를 규명하고 성분분석의 정확도를 향상시키고자 본 연구에서는 KS Q ISO 11095을 참고하여 검량선을 작성하였다(Korean Agency for Technology and Standard, 2017). 검량선 작성은 X축은 ICP-OES 표준값, Y축은 휴대용 XRF 검출기별 측정값으로 잡은 후에 좌표에 대한 관계식을 $y = mx \pm b$ 형태의 선형 회귀식으로 나타내는 방법을 사용하였다. 이때 가장 정확하다고 판단되는 기준을 표준값과 측정값이 같은 경우로 설정하였고 이를 바탕으로 교정을 진행하였다. Figure 8은 Au 측정값에 대한 검출기별 검량선을 비교한 것으로, 그중에서도 표준값과 가장

차이를 많이 보이는 시료 2, 4를 확대하면 Figure 9, 10과 같다. A 검출기의 경우 검량선 교정 전 선형 회귀식은 $y = 0.9159x + 7.0443$ 이며, 상대오차율은 1.2~9.8%로 나타났다. 그러나 기준 검량선에 가깝도록 교정한 후 선형 회귀식은 $y = 0.9607x + 3.296$ 로 도출되었으며, 상대오차율은 1.2~3.1%로 상당히 감소하였다. B 검출기의 경우 검량선 교정 전 선형 회귀식은 $y = 0.9648x + 3.2558$ 이며, 0.3~3.6%의 상대오차율을 보이지만 검량선을 교정한 후 선형 회귀식은 $y = 0.9746x + 2.097$ 로 도출되었고, 상대오차율은 0.2~3.5%로 감소하였다. C 검출기의 경우 검량선 교정 전 선형 회귀식은 $y = 0.9355x + 2.5436$, 상대오차율은 2.1~6.3%로 나타났지만 교정 후 선형 회귀식은 $y = 0.9708x + 1.6559$ 로 도출되었고, 상대오차율은 0.4~3.5%로 감소하였다.

Figure 8. A calibration curve comparison for ICP-OES Au values and portable XRF detector Au values.

Figure 9. Enlarged part of the calibration curve about sample 2 (Au).

Figure 10. Enlarged part of the calibration curve about sample 4 (Au).

3.3.2. 휴대용 XRF 검량선 작성(Cu)

Figure 11은 Cu 측정값에 대한 검출기별 검량선을 비교한 것으로, 그중에서도 차이가 두드러지는 시료 1을 확대하면 Figure 12와 같다. 이때, 측정값과 표준값의 절대오차가 표준값과 거의 유사한 시료 4의 상대오차는 제외하였다. A 검출기의 경우 검량선 교정 전 선형 회귀식은 $y = 0.8688x + 0.5252$ 이며, 상대오차는 7.8~14%로 나타나지만, 교정 후 선형 회귀식은 $y = 0.9865x - 0.3572$ 로 도출되었으며, 상대오차는 1.7~3.7%로 감소하였다. B 검

출기의 경우 검량선 교정 전 선형 회귀식은 $y = 0.9919x - 0.6657$ 이며, 0.3~5.8%의 상대오차를 보이지만 검량선 교정 후 선형 회귀식은 $y = 0.997x - 0.5728$ 로 도출되었고, 상대오차는 0.3~3.5%로 감소하였다. C 검출기의 경우 검량선 교정 전 선형 회귀식은 $y = 0.9134x + 0.3253$, 상대오차는 2.9~9.0%로 나타났지만, 검량선 교정 후 선형 회귀식은 $y = 0.9891x - 0.2647$ 로 도출되었고, 상대오차는 1.5~2.9%로 감소하였다.

Figure 11. A calibration curve comparison for ICP-OES Cu values and portable XRF detector Cu values.

Figure 12. Enlarged part of the calibration curve about sample 1 (Cu).

3.3.3. 검량선 재확인 실험

이 결과를 바탕으로 검량선의 정확도에 대한 재확인 실험을 수행하였다. 재확인 실험에서는 금-구리합금 미지 시료 2점을 준비하여 Au, Cu 측정값이 표준 검량선 범위 내에 포함되는지 여부를 확인해보고자 하였다. 우선 미지 시료 2점에 대한 ICP-OES 측정결과와 휴대용 XRF 측정 결과를 정리하면 Table 7과 같다.

A 검출기의 경우 미지시료 1에서 미지시료 2까지 Au는 70.2~78.7 wt%, Cu는 29.8~19.7 wt%의 측정값을 보이고 있다. B 검출기의 경우 미지시료 1에서 미지시료 2까지 Au는 70.6~79.2 wt%, Cu는 29.3~20.4 wt%로 나타났다. 또한 금 순도는 미지시료 1은 17 K, 미지시료 2는 19 K로 확인되었다.

Au에 대한 절대오차는 A 검출기의 경우 미지시료 1에서 0.6 wt%, 미지시료 2에서 0.4 wt%로 나타나고, B 검출기의 경우 미지시료 1에서 0.2 wt%, 미지시료 2에서 0.1 wt%

로 확인된다. 또한 Cu에 대한 절대오차는 A 검출기의 미지 시료 1에서 0.6 wt%, 미지시료 2에서 1.1 wt%로 나타나고, B 검출기의 경우 미지시료 1에서 0.1 wt%, 미지시료 2에서 0.4 wt%로 확인된다. 이를 통해 검량선을 작성하여 미지시료 측정값과 비교했을 때(Figure 13, 14), 미지시료의 측정값이 검량선의 범위 안에 속해 있다는 것을 확인할 수 있었다.

다음의 결과를 종합해봤을 때, 검출기마다 측정값의 차이를 보인다는 사실을 확인할 수 있었다. 그 이유는 검출기의 구조 및 특성이 다르기 때문으로 판단된다. A 검출기는 프리앰프가 장착되어 있어서 짧은 형상 시간에서도 에너지 분해능이 안정적이고, B 검출기는 원형의 전극 구조를 사용하고 있어 다른 검출기보다 카운트 처리 속도가 빠르고 분해능이 더 좋은 것으로 보고되고 있다. 또한 C 검출기는 넓은 형태로 설계되어 X-선 스펙트럼의 수집이 용이한 것이 특징이다(Guerra *et al.*, 2012; Oxford Instruments, 2012; Quaglia *et al.*, 2015; AMPTEK Inc., 2019).

Table 7. Comparison of ICP-OES values and portable XRF detector values for Au-Cu alloy unknown samples (wt%)

Sample		ICP-OES	A detector	B detector
Unknown sample 1	Au	70.8	70.2 ±0.70	70.6 ±0.50
	Cu	29.2	29.8 ±0.66	29.3 ±0.56
Unknown sample 2	Au	79.1	78.7 ±0.72	79.2 ±0.53
	Cu	20.8	19.7 ±0.78	20.4 ±0.61

Figure 13. The degree of agreement between the Au values of unknown samples and the standard calibration curve.

Figure 14. The degree of agreement between the Cu values of unknown samples and the standard calibration curve.

4. 결 론

본 연구에서는 금-구리합금 시료만을 사용하여 분석을 진행하였지만 금-은-구리합금, 금-은합금, 구리-주석-납합금, 구리-주석합금 시료나 실제 금속문화재에서 더 좋은 결과의 가능성도 배제할 수 없으므로 앞으로 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

금-구리합금 표준시료 4점을 대상으로 휴대용 XRF 검출기별 성분분석 후, 그 결과를 토대로 ICP-OES 표준값을 기준으로 잡는 검량선을 작성하여 교정을 진행했을 때, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 금-구리합금 표준시료 4점을 휴대용 XRF 검출기별로 측정된 결과, 가장 차이를 많이 보이는 시료에서 절대 오차는 Au의 경우 0.3~3.7 wt%, Cu의 경우 0.2~8.2 wt%를 보였다. 또한 오차범위와 표준편차가 각 검출기마다 차이를 보인다는 사실을 알 수 있었다. 이처럼 검출기마다 측정값이 다른 이유는 그 구조와 특성의 차이가 있기 때문으로 판단된다.

2. ICP-OES의 표준값을 기준으로 검량선을 작성하여 교정을 진행했을 때, Au의 상대오차율은 최대 9.8%에서 3.5%로, Cu의 상대오차율은 최대 14%에서 3.7%로 감소하여 전체적으로 정확도가 향상된 것을 알 수 있었다. 그러므로 금속문화재의 성분을 정확하게 분석하기 위해서는 유물에 따라 각 원소에 대한 검량선을 작성하여 교정을 진행하는 것이 필요하다고 생각된다.

3. 이 결과를 바탕으로 검량선 정확도 재확인 실험을 수행한 결과, 검량선을 작성하여 미지시료의 측정값과 비교했을 때 그 검량선 범위 안에 측정값이 포함되어 있다는 것을 알 수 있었다.

4. 본 연구에서는 금-구리합금 시료만을 사용하였지만 금-은-구리합금, 금-은합금, 구리-주석-납합금, 구리-주석합금 시료 등에서는 다른 좋은 결과를 보일 가능성도 충분히 존재하기 때문에 추후 다양한 시료와 실제 금속문화재에 적용해보는 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의해 이루어진 연구임을 명기하며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- AMPTEK Inc., 2019, Comparison of Silicon Drift Detector (SDD) and Si-PIN Detector. <https://www.amptek.com/resources/application-notes> (June 3, 2021)
- Blaber, M.G., Ford, M.J. and Cortie, M.B., 2010, The physics and optical properties of gold. Gold science and applications, CRC press, 13-30.
- Chung, G.Y., 2002, Iron technologies of the Three Kingdoms Period in Korea. MUNHWAJAE Korean Journal of Cultural Heritage Studies, 35, 138-158. (in Korean)
- EAG Laboratories, 2020, Analytical resolution VS. detection limit. <https://www.eag.com/techniques> (November 24, 2020)
- Gang, D.I., Chung, G.Y. and Sim, P.S., 1990, Preservation and restoration treatment of bronze drops excavated in Deoksan, Chungnam. Conservation Studies, 11, 62-86. (in Korean)
- Gang, H.T. and Chung, G.Y., 1988, Fluorescence X-ray analysis of bronze artifacts excavated from Chopo-ri Site. Hampyeong Chopo-ri site, Gwangju National Museum and Jeollanam-do, 141-153. (in Korean)
- Gang, H.T. and Moon, S.Y., 1997, Component analysis of bronze relics by atomic absorption spectroscopy - Focused on the excavated products from Hwangnamdaechong and Anapji. Conservation Studies, 18, 74-81. (in Korean)
- Guerra, M., Manso, M., Longelin, S., Pessanha, S. and Carvalho, M.L., 2012, Performance of three different Si X-ray detectors for portable XRF spectrometers in cultural heritage applications. Journal of Instrumentation, 7(10), C10004.
- Han, S.I., Kim, G.H., 2010, A characteristics of chemical compositions and producing techniques on the excavated golden artifacts from Wanggung-ri Site. Paekche Kingdom's Culture, 42, 211-231. (in Korean with English abstract)
- Hwang, J.Y., Lee, S.W., Kim, K.H., Huh, Y.J., Yoo, E.J., Kim, B.K., Kim, H.J., Lee, H.R., Ko, S.H., Kim, J.H., Jeon, S.A., Lee, J.J., Lee, K.R., Hong, S.Y., Chung, H.M. and Chung, J.W., 2019, Comparison of method validation for test and inspections. Journal of Environmental Analysis, Health and Toxicology, 22(3), 104-116. (in Korean)
- Im, S.G., Jeong, Y.D., Park, D.G. and Gang, S.G., 1991, A study on ancient gilt-bronze plating techniques-focus on artifacts excavated from Hwangnamdaechong tomb. Conservation Studies, 12, 42-62. (in Korean)
- Kim, S.K., 2006, Preservative treatment by metal working techniques. Danhao Culture Research, 10, 104-121. (in Korean)
- Korean Agency for Technology and Standard, 2017, Linear calibration using reference materials. <https://e-ks.kr/streamdocs/view/sd;streamdocId=72059221923743744> (June 2, 2021)
- Kwon, H.A., 1999, A study on the metal materials of ancient Korea. The Journal of the Korea Society of Art & Design, 2(1), 69-86. (in Korean with English abstract)
- Kwon, H.N., Yoo, D.W., Lee, J.J., Han, M.S., 2014, Material characteristics of gold artifacts of sarira reliquary inside stone pagoda of Mireuksa temple site. MUNHWAJAE Korean Journal of Cultural Heritage Studies, 47(4), 210-223. (in Korean with English abstract)
- Kwon, J.W., Lee, K.S., 2003, Calibration: theory and practice. Journal of the Korean society of Agricultural Chemistry and Biotechnology, 46(4), 271-279. (in Korean with English abstract)
- Lim, D.S., 2009, Quantitative evaluation of energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy for the composition analysis on nonferrous metal artifacts.

- Master's Dissertation, Kongju National University, Gongju, 1-50. (in Korean with English abstract)
- Moon, W.S., 2004, Scientific technological study on the metallic craft and art of ancient Korea -gilding and granulation techniques-. Ph.D. dissertation, Chungang University, Seoul, 1. (in Korean with English abstract)
- Moon, W.S., Cho, N.C., Kang, D.I., Lee, M.H., 2000, Study on the sarira reliquary from the east three-story pagoda on the Gamunsa temple site. National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 154-171. (in Korean)
- Oxford Instruments, 2012, Silicon Drift Detectors Explained. <https://nano.oxinst.com/products/sem-and-fib> (June 7, 2021)
- Park, K.M., 2017, Analytical Chemistry. Freedomacademy, Paju, 26-37.
- PerkinElmer Inc., 2018, Atomic spectroscopy, a guide to selecting the appropriate technique and system. https://www.perkinelmer.com/libraries/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS (February 22, 2021)
- Quaglia, R., Bombelli, L., Busca, P., Fiorini, C., Occhipinti, M., Giacomini, G., Ficorella, F., Picciotto, A., Piemonte, C., 2015, Silicon drift detectors and CUBE preamplifiers for high-resolution X-ray spectroscopy. IEEE Transactions on Nuclear Science, 62(1), 221-227.
- Song, K.H., 1997, Iron culture of the Three Kingdoms Age. The development of ironworking in Korea, Cheongju National Museum, 96-97. (in Korean)
- University Chemical Textbook Research Association, 2017, Exploring chemical analysis. Donghwa Technology Publishing, Paju, 42-46.