

푸리에 변환 근적외선 분광분석기(FT-NIR)와 적분구를 이용한 근대 한지 기록물의 산성도 비파괴 평가방법에 대한 연구

신용민¹⁾, 박성배¹⁾, 김찬봉[†], 이성욱, 조원보, 김효진^{2)*}
브러커옵틱스 코리아(주)[†], 동덕여자 대학교 약학과^{2)*}, 국가 기록원 기록관리부¹⁾

The study of nondestructive method for measuring the acidity of the recent record paper in Hanji by using FT-NIR spectroscopy and Integrating sphere

Yong Min Shin¹⁾, Soung Be Park¹⁾, Chan Bong Kim[†], Seong Uk Lee,
Won Bo Cho and Hyo Jin Kim²⁾
Daewangpangyoro 398, Sujeong-Gu, Seongnam-si, Gyeonggi-Do, 461-370, Korea
*College of Pharmacy, Dongduk Women's University 23-1Hawolgok-Dong, Seoul 136-714, Korea*²⁾

Abstract

본 연구에서는 1900년대 이후 근대 한지로 작성된 기록물의 상태를 가능한 빠르게 확인할 수 있는 도구를 연구하고자 비파괴적인 방법으로 분석을 실시하였다. 종이 기록물의 경우 그 자체가 원본임으로 파괴적인 방법으로 분석할 수 없는 한계를 극복하고자 원본을 파괴하지 않고 상태를 확인할 수 있는 방법을 개발하는 것이 본 연구의 목적이다.

본 연구 목적에 적합한 비파괴 분석을 위해 근적외선 분석 장비 중에서 정밀도와 정확도가 좋은 푸리에 변환(Fourier transform) 분석기(spectrometer)를 사용하였다. 또한 측정 대역은 근적외선(NIR) 전체 영역 모두를 측정할 수 있도록 12,500~4,000cm⁻¹ 범위에서 측정하였으며, 분석 대상 한지 기록물을 측정하기 위하여 적분구(integrating

sphere)에 접촉하도록 구성 하였다.

한지 기록물의 보존상태를 평가하기 위한 인자로는 화학적 변화 정도를 가장 잘 알 수 있는 산성도(pH)를 사용하였다. 그리고 이들 인자와 근적외선 스펙트럼과 상관관계를 확인하였고, 이때 최적 상관계수를 찾기 위하여 측정된 스펙트럼을 전처리 하였다. 전처리 방법으로는 다산란보정(MSC)과 Savitzky-Golay의 1차 미분을 이용하였다. 상관계수는 부분최소자승법(PLS, Partial least square)으로 확인하였다. 산성도(pH)의 경우에 전처리를 하지 않았을 때의 상관계수(R^2)는 0.92, 표준예측오차(SEP)는 0.24이었고, 전처리를 하였을 때의 상관계수(R^2)는 0.98, 표준예측오차(SEP)는 0.19 이었다. 따라서 전처리하였을 때 상관계수와 표준오차가 향상되었음을 알 수 있었다. 또한 1차 미분을 하였을 때의 상관계수(R^2)는 0.98, 표준예측오차(SEP)는 0.09로써 가장 좋은 표준예측오차를 얻었다. 따라서 전처리하기 전의 상관계수와 표준오차가 오히려 좋다는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 한지 기록물을 적분구와 근적외선 분석기를 이용하여 비파괴적인 방법으로 보다 빠르게 상태를 평가할 수 있을 것으로 판단되었다.

† Corresponding author

Phone : +82-(0)2-940-4305, FAX : +82-(0)2-943-9578

E-mail : chowonbo@naver.com

Abstract

The purpose of study has to analyze with non destructive method for researching the tool that could be measured with the status of record written on Hanji speedily. Because the original record should be destructed for analyzing with previous method in the case of the paper record, it was to develop the tool based on non destructive method for overcoming such limit.

The study was used with FT NIR (Fourier transform NIR) for analyzing the Hanji for being written and preserved. The FT NIR spectrometer that of NIR spectrometer has the better performance of precision and accuracy than dispersive NIR spectrometer was used. Also the wavelength of FT-NIR was measured with 12,500 to 4,000 cm^{-1} , and the integrating sphere as diffuse reflectance type was used for analyzing Hanji. The moisture and acidity (pH) of chemical factors as quality evaluated factor of Hanji was studied for the correlation of NIR spectrum. And then The NIR spectrum was pretreated for showing the coefficients of optimum correlation. MSC and First derivative of Savitzky - Golay was used as pretreated method, and the coefficients of optimum correlation were shown by PLSR(Partial least square regression). And the coefficients of optimum correlation were calculated by PLSR(Partial least square regression). The correlation coefficients of acidity had 0.92 on NIR spectra without pretreatment. Also the SEP of acidity was 0.24. And then The NIR spectra with pretreatment would have more good correlation coefficients ($R^2=0.98$) and more good SEP(=0.19) on acidity. Therefore the data of correlation coefficients (R^2) and SEP with pretreatment was shown to be superior. And NIR spectra data of first derivative had best linearity on the correlation coefficients ($R^2=0.99$) and also SEP(=0.45) was superior. Therefore the correlation coefficients and SEP of first derivative had better than those of NIR spectra of no pretreatment. As such result, it was possible to evaluate the record status of Hanji speedily with integrated sphere and NIR analyzer as non destructive method.

1. 서 론

한지는 장섬유인 닥나무를 주재료로 하며, 섬유를 표백하고 유연하게 하기 위해서 천연재료인 메밀대, 벗짚 등을 태운 잿물을 사용하며, 섬유의 분산성을 좋기 위해서는 황촉규라는 천연물을 사용한다. 따라서 이렇게 만들어진 한지는 중성지라 일컬어진다. 수명이 천년 간다는 한지는 질기고 오래가는 것으로 알려져 있다. 이러한 특징을 가진 한지의 상태를 평가하기 위하여 본 연구에서는 근적외선 분광분석법을 사용하였다. 근적외선 분광분석법은 가시광선(Visible)과 중적외선(Mid infrared)사이에 존재하는 800~2500nm의 파장 영역에서 주로 C-H, N-H, O-H 그리고 S-H등의 작용기를 가지는 물질의 측정 및 정량 분석에 널리 사용되고 있다¹⁾. 이 방법은 재현성, 정밀성, 그리고 정확성이 뛰어나 현재에는 농업뿐만²⁾ 아니라 식품, 정유, 화학, 생물학, 제약^{3,4,5)} 등을 포함한 다양한 산업 분야에 응용되고 있다.^{6,7,8)}

특히 Matija Strlic⁹⁾ 등은 근적외선 분광 장치가 종이에 함유되어 있는 수산기의 영향을 받지 않고 분석할 수 있는 장점을 이용하여 종이의 화학적, 물리적 특성과 자연노화를 포함한 상태 변화를 분석한 바 있다. 그리고 Tsuchikawa의¹⁰⁾ 근적외선 스펙트럼을 이용한 종지와 목재에 관련된 연구를 살펴보면, 먼저 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 비결정영역에 대한 변화를 정량화하면서 구성 다당류의 변화를 분석 한 결과 열화가 주로 다당류의 감소보다는 저분자에 의하여 지배적으로 나타난다고 발표하고 있다.

본 연구에서는 앞에서 살펴본 연구 결과를 토대로 1900년대 이후의 근대 한지 기록물에 대한 상태를 보다 빠르게 평가하기 위하여 근적외선 분광분석 장치를 사용하였다. 그리고 한지의 상태를 정확하게 평가할 수 있도록 스펙트럼 측정시 산란 및 반사 영향을 최소화하게 다산란보정방법(MSC method, Multiplicative Scattering Correction method)과 미분법을 사용하였다. 이러한 스펙트럼 전처리 기법을 통해 최적 조건을 확인하였다. 또한 정량화를 위해 계량분석화학(chemometrics) 기법 중 부분최소자승법(PLS method, partial least squares method)을 이용하였다.

2. 실험

2.1. 공시 재료

푸리에 변환 근적외선 분광분석기(FT-NIR)와 적분구를 이용한 근대 한지 기록물의 산성도
비파괴 평가방법에 대한 연구

공시 재료는 1900년대 이후의 근대 한지 기록물 200점을 사용하였다. 공시재료는 온도 $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$, 상대습도 $50 \pm 5\%$ 5의 조건에서 48시간 안정화한 후 측정하도록 하였다.

2.2. 측정 방법

본 연구에서 사용한 스펙트럼 측정 장비는 푸리에 변환 방식(Fourier transform type)의 근적외선 분광분석기(FT-NIR)로써 Fig. 1과 같다. 현재 근적외선을 이용한 분광분석기(NIR spectrometer)의 단색화 장치 (Monochromator)는 크게 회절발 방식 및 푸리에 변환 방식을 사용하고 있다. 이 중 회절발 방식(grating) 방식은 보통 기계적인 회전에 의해 스캔(Scan)하는 방식으로 낮은 정밀도와 정확도의 특징을 가지고 있다. 하지만 푸리에 변환을 사용한 근적외선 장비는 기계식 회절발 방식과 달리 낮은 정밀도와 정확도를 보완할 수 있다. 이 방식은 주로 간섭현상을 이용한다. 이 간섭 현상을 이용하여 분광 특징을 가진 간섭계(Interferometer)를 사용하는 데, 이 간섭 분광 특징으로써 높은 정밀도와 정확도를 가지게 되었다. 이처럼 높은 정밀도와 정확도를 통해 보다 정확한 정량분석이 가능하게 되었다¹¹⁾.

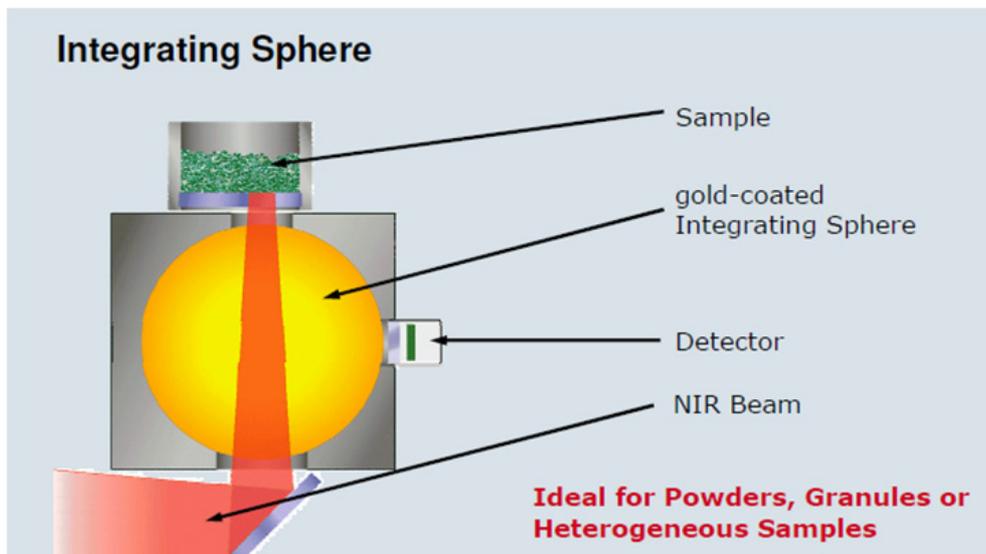
Figure. 1 Photograph of FT-NIR



또한 종이의 분석을 위하여 푸리에 변환장치와 더불어서 신호 대 잡음 비가 높이고 자 적분구(integrating sphere)를 사용하였다. Fig. 2는 적분구에 대한 개념도이다. 적분구를 사용하면 흡광도가 작은 영역인 결합 파장대역(combination band)에 대해서 상대적으로 흡광도를 높여주는 장점이 있다.

한지 기록물의 스펙트럼은 적분구를 사용한 푸리에 변환 근적외선 분광분석기에 측정 시료의 하단면은 적분구와 접촉시키고, 상단면은 금코팅 반사체(Gold reflectance)를 놓아 빛이 투과되어 나가는 것을 방지하면서 외부 환경 영향을 최소화하면서 측정하였다.

Figure. 2 Schematic diagram of integrating sphere in FT-NIR



3. 결과 및 고찰

3.1. 전처리를 하지 않은 근적외선 흡수 스펙트럼 분석

Fig. 3은 한지의 대표적인 근적외선 흡수 스펙트럼이다. 스펙트럼을 보면 $12,000\sim 7,000\text{cm}^{-1}$ 영역에서는 흡수가 거의 일어나지 않고 있으며, $7,000\sim 4,000\text{cm}^{-1}$ 영역에서는 상대적으로 낮은 흡광도를 보이고, $4,000\text{cm}^{-1}$ 이후 영역에서 높은 흡광도를 보이고 있다. 그리고 분석 가능한 대부분의 흡수 스펙트럼은 주로 7000cm^{-1} 이하의 낮은 영역에

푸리에 변환 근적외선 분광분석기(FT-NIR)와 적분구를 이용한 근대 한지 기록물의 산성도
비파괴 평가방법에 대한 연구

서 나타나고 있음을 알 수 있는데, 이것은 주로 수분(OH band)과 셀룰로오스
(Cellulose)가 관련된 흡수 스펙트럼으로 여겨진다.^{12,13)}

Figure. 3 Raw spectra of NIR on Hanji paper

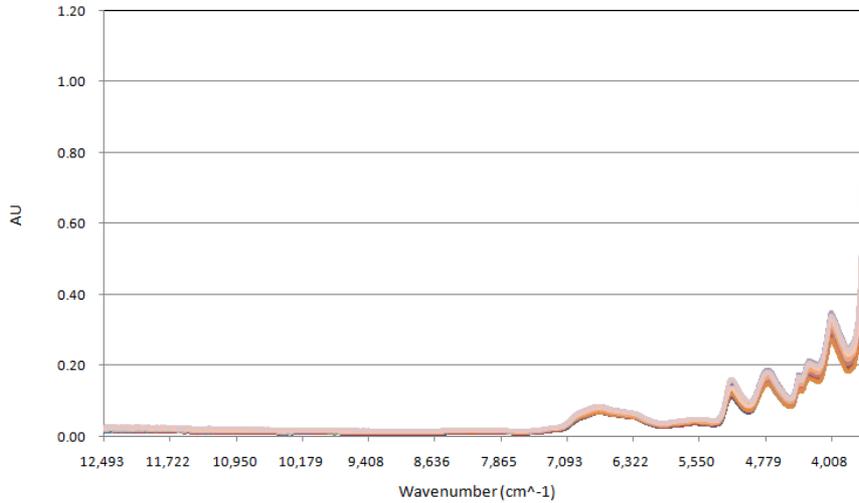


Figure. 4 Raw spectra of 6.29, 7.22, 8.02 pH on Hanji paper.

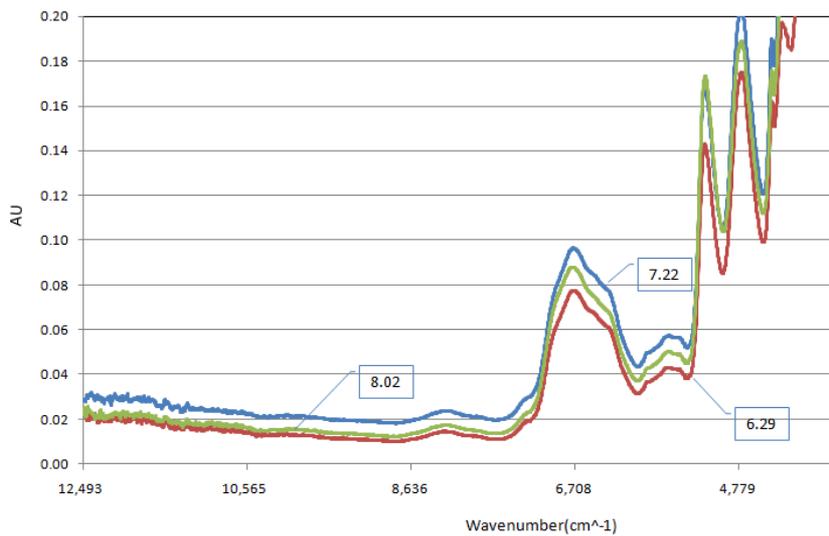


Fig. 4는 산성도(pH)가 각각 6.29, 7.22, 8.02인 공시재료 한지의 스펙트럼이다. 그림

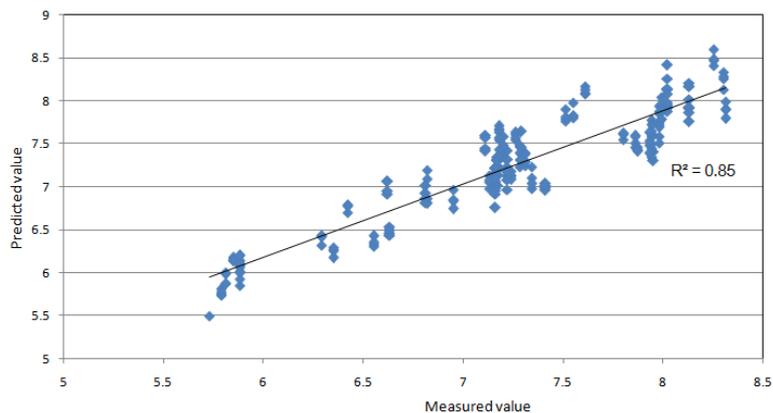
을 보면 산성도 6.29의 흡수 스펙트럼보다는 산성도 7.22의 흡수 스펙트럼이 더 커지는 것을 알 수 있다. 그리고 산성도 8.02의 흡수 스펙트럼은 산성도 6.29와 7.22의 흡수 스펙트럼 사이에 차이에 비해 변화가 작은 것을 볼 수 있다. 특히 OH band 중에서 5170cm^{-1} 의 결합 과장 대역(combination band)이 차이가 나는 것을 알 수 있다. 그리고 OH band 중에서 진동 과장대역(vibration band)의 1차 배음대(overtone)에 비해 결합 과장 대역(combination band)에서 흡수 스펙트럼이 차이가 나는 것으로 확인 할 수 있었다. 흡수 스펙트럼 중 산성도 8.02의 경우에는 바탕 스펙트럼(Background spectrum)이 낮은 흡광도를 가지기 때문에 산성도 8.02의 흡광도가 낮은 것으로 확인 되었다. 이 결과를 통해서 Fig. 5에서 검량선(calibration curve)의 선형성(linearity)을 확인 하였다. 검량선 방법으로는 부분최소자승법(PLSR)을 사용하였으며, 상관계수(R^2)는 0.85이고 표준검량오차(SEC)는 0.26이다. 표준검량오차(SEC)는 검량선에 대한 표준편차로 다음과 같이 정의한다.

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{ti} - T_{ci})^2}{n - p - 1}} \quad (1)$$

여기서 Y_{ti} 는 예측값(predicted value)이고, Y_{ci} 는 실측값(measured value)이고, n 은 시료의 수이며, p 는 회귀식에 이용되는 독립변수의 수이다.

표준오차(SEC) 값이 작을수록 해당 검량선의 상관관계가 더 좋은 것으로 볼 수 있다.

Figure. 5 Calibration curve for Hanji paper without pretreatment.



3.2. 전처리를 한 근적외선 흡수 스펙트럼 분석

일반적으로 근적외선 스펙트럼은 각각의 측정 시료가 동일하지 않음으로 바탕선 스펙트럼에 차이가 발생한다. 이러한 차이는 부분최소자승법으로 정량분석을 할 때 검량선의 상관계수가 감소하는 원인이 된다. 따라서 바탕선 스펙트럼의 차이를 최소화할 수 있도록 다산란보정(MSC, Multiplicative scatter correction)을 하였다.

Fig. 6은 Fig. 4의 스펙트럼을 다산란보정(MSC)을 한 스펙트럼이다. 다산란보정(MSC) 처리를 한 결과, 바탕 스펙트럼이 서로 차이가 없이 같은 수준으로 나타나는 것을 볼 수 있다. 바탕 스펙트럼을 보정함으로써 산성도가 서로 다른 한지의 흡수 스펙트럼들이 일정한 경향성을 보여주며 향상되는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 다산란보정에 의해 스펙트럼을 전처리한 후 부분최소자승법으로 검량선을 나타낸 것이다. 이때 상관계수(R^2)는 0.94, 표준검량오차(SEC)는 0.16으로 다산란보정에 의한 전처리를 하지 않았을 때의 값보다 향상되었음을 확인할 수 있다.

Figure. 6 MSC spectra of 6.29, 7.22, 8.02 pH on Hanji paper.

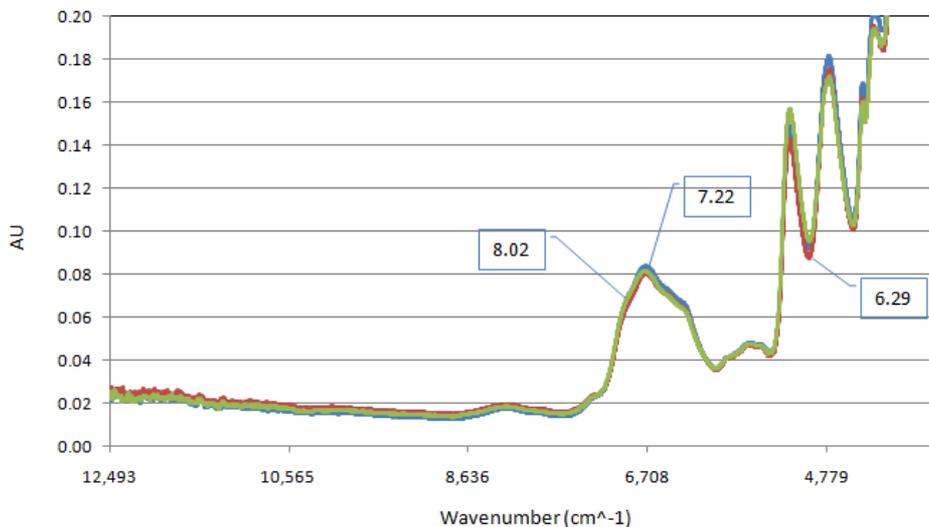
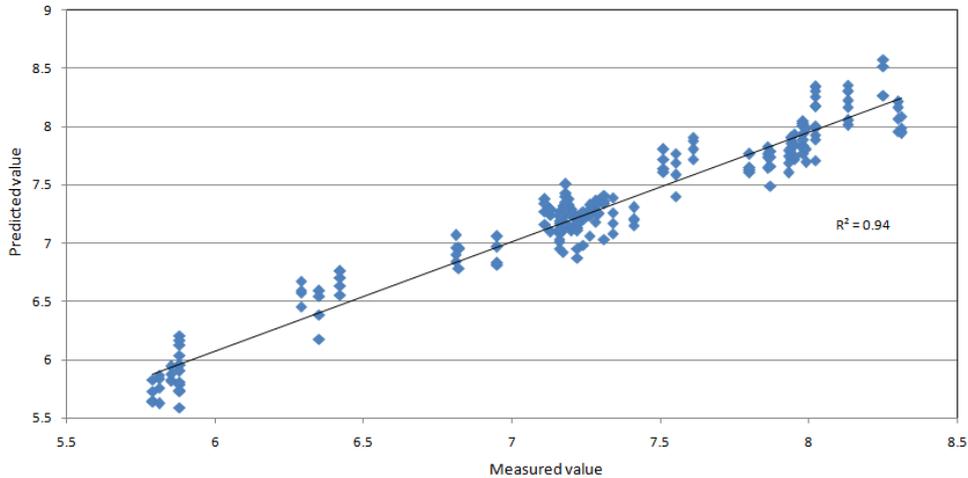


Figure. 7 Calibration curve for Hanji paper with MSC pretreatment.



3.3. 근적외선 흡수 스펙트럼의 1차 미분 분석

스펙트럼을 전처리할 경우에 바탕선 스펙트럼을 보정하는 여러 방법 중에서 미분하여 보정하는 것을 가장 많이 사용한다. Fig. 8은 흡수 스펙트럼을 1차 미분하여 보정한 스펙트럼이며, 바탕선 스펙트럼이 안정화되었음을 알 수 있다. 특히 1차 미분을 통해 $4,778\text{cm}^{-1}$ 근처 영역의 흡수 스펙트럼 세기는 높은 데 비해서 $7,000\sim 6,300\text{cm}^{-1}$ 영역의 흡수 스펙트럼 세기는 낮은 것 알 수 있다. Fig. 9를 보면 각각의 서로 다른 산성도의 미분 스펙트럼들이 일정한 경향을 가지는 것을 알 수 있고, 산성도가 높을수록 흡수 스펙트럼이 높게 나타나는 경향을 보였다. 이러한 경향은 앞에서 다산란보정에 의한 전처리 후의 스펙트럼들과 비슷한 것으로 확인되었다.

Fig. 10은 1차 미분 스펙트럼과 실제 측정된 산성도 값을 부분최소자승법으로 처리한 것을 보여준다. 이때 상관계수(R^2)는 0.98이고, 표준검량오차(SEC)는 0.09로써 다산란보정에 의한 전처리 후의 결과와 비슷함을 알 수 있으며, 특히 표준검량오차(SEC)는 가장 적은 값을 나타내어 오차가 적어지는 것을 알 수 있다.

3.4. 한지의 산성도에 대한 가중치(loading value)

Fig. 11은 한지의 산성도에 대한 검량선의 가중치(loading value)를 보여준다. 특히, O-H str + O-H def 의 결합대역(combination band)에 의해 나타나는 $5,207\text{cm}^{-1}$ 근처

푸리에 변환 근적외선 분광분석기(FT-NIR)와 적분구를 이용한 근대 한지 기록물의 산성도
비파괴 평가방법에 대한 연구

영역이 가중치에 영향을 주는 것으로 확인되었다. 또한 $7,000\sim 6,300\text{cm}^{-1}$ 영역의 OH band도 산성도에 영향을 주는 것으로 나타났다. 이러한 검량선의 가중치에 대해서 분석 결과를 볼 때 검량선 모델이 한지의 근적외선 흡수 스펙트럼과 실제 측정된 산성도 변화에 따른 특성을 적절하게 설명할 수 있다는 것을 알았다.

Figure. 8 1st derivative spectra on Hanji paper.

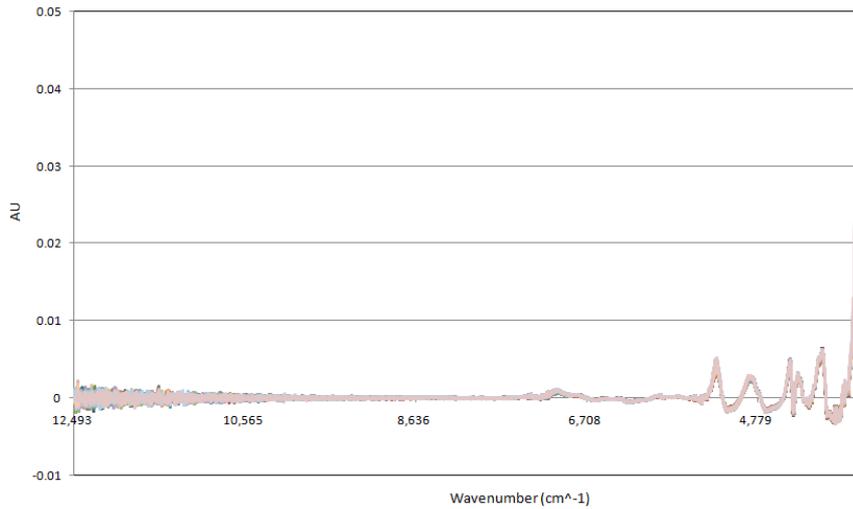


Figure. 9 1st derivative spectra of 6.29, 7.22, 8.02 pH on Hanji paper.

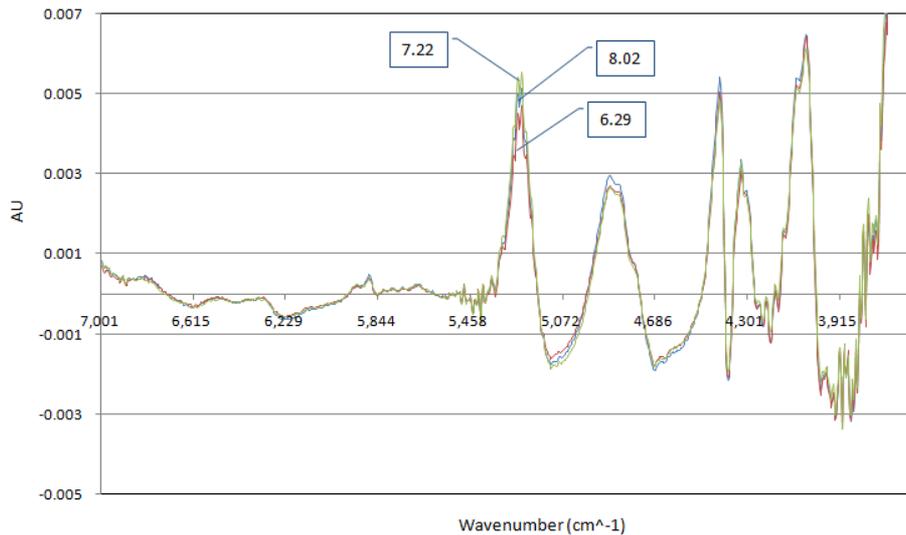


Figure. 10 Calibration curve for Hanji paper with 1st derivative.

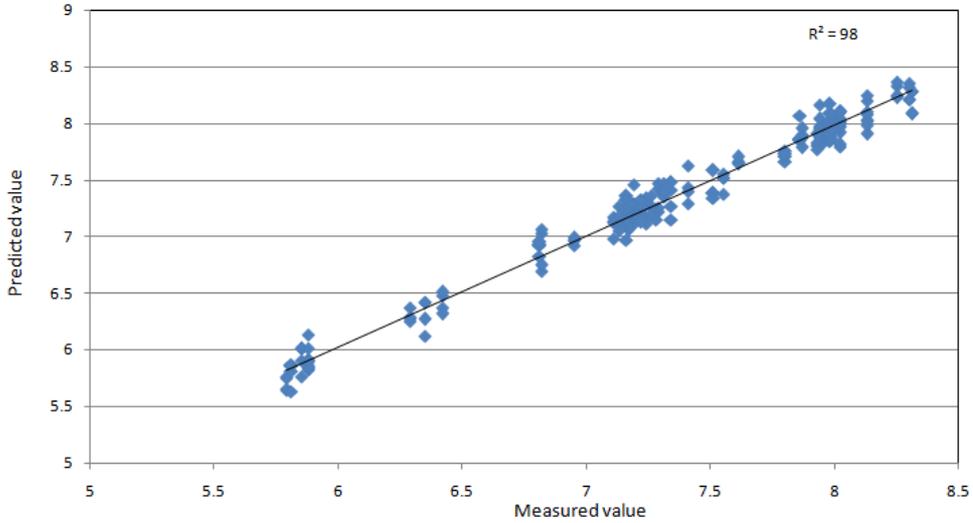
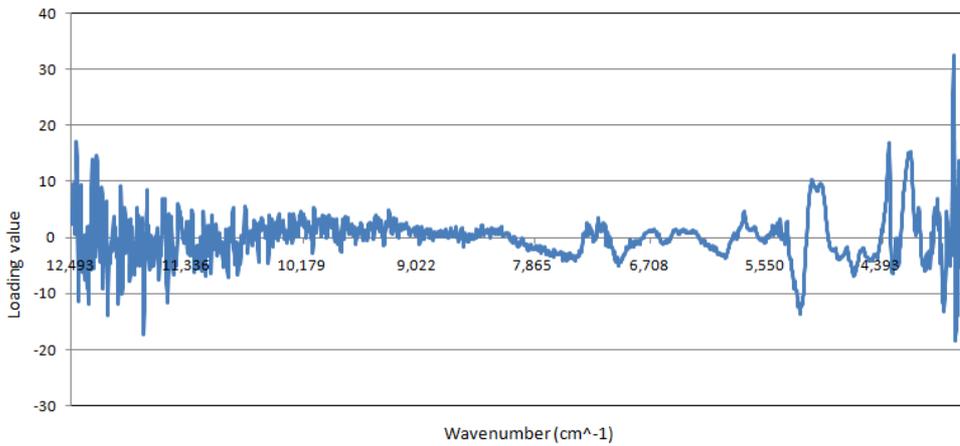


Figure 11 Loading value on calibration model.



3.5. 한지의 산성도에 대한 표준예측오차(SEP, standard error of prediction)

한지의 산성도에 대한 검량선의 검증(validation)은 검량선에 포함되지 않은 시료를 가지고 사용하였다. 그리고 검증 방법은 각각의 시료에 대한 실제 측정값 또는 실측값과 검량선에서 계산된 예측값과 비교하였다. 예측 값들은 미지 시료의 표준예측오차

푸리에 변환 근적외선 분광분석기(FT-NIR)와 적분구를 이용한 근대 한지 기록물의 산성도
비파괴 평가방법에 대한 연구

(SEP), 바이어스(Bias)로 선택된 검량선을 평가하여 검증하였다. 표준예측오차(SEP)와 바이어스(Bias)는 검량선 모델에 의해 얻은 미지 시료의 예측값(predicted value)과 측정값(measured value)의 표준오차와 평균을 의미하며, 일반적으로 표준예측오차(SEP)는 표준오차(SEC)보다 큰 값을 가진다. 다음은 표준예측오차(SEP)와 바이어스(bias)에 대한 수식이다.

$$Bias = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{ti} - T_{ci})}{n}} \quad (2)$$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(Y_{ti} - T_{ci}) - Bias]^2}{n-1}} \quad (3)$$

여기서 Y_{ti} 는 예측값(predicted value)이고, Y_{ci} 는 실측값(measured value)이고, n 은 n 은 시료의 수이다.

서로 다른 산성도를 가지는 한지의 미지 시료에 대한 흡수 스펙트럼과 전처리를 한 스펙트럼의 표준예측오차(SEP)와 바이어스(bias)을 비교한 결과 산성도에 대해서는 전처리를 하였을 때 최적의 값을 보여주었다.

		Acidity of Hanji
Raw	Bias	-0.003
	SEP	0.317
MSC	Bias	-0.002
	SEP	0.208
1st derivative	Bias	0.002
	SEP	0.370

Table 1. Bias and SEP of acidity on Hanji paper.

4. 결 론

본 연구에서는 한지의 보존상태를 평가를 위해 화학적 인자인 산성도에 대해서 근적

외선 흡수 스펙트럼과의 상관관계를 분석하였다. 이 분석을 위하여 장치로는 적분구와 푸리에 변환 근적외선 분광 분석기를 사용하였으며, 정량 분석을 위하여 통계 처리 방법인 PLSR를 사용하였다. 이러한 장치와 통계 처리 방법을 사용하여 최적의 조건을 알아보았다. 그 결과, 최적의 상관관계는 흡수 스펙트럼을 다산란 보정에 의한 전처리를 한 경우, 그리고 1차 미분한 경우로 확인되었다. 확산 반사에 의한 흡수 스펙트럼을 다산란 보정을 할 경우가 하지 않을 경우에 비해서 선형성이 높았으며, 한지 기록물을 분석 할 수 있는 방법을 마련됨에 따라서 근적외선 분광분석기를 이용하여 한지의 보존상태에 대한 평가를 빠르게 할 수 있는 근거를 확인하였다.

인용문헌

- 1) Walder FT, Smith MJ: *Quantitative aspects of near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy*, *Spectrochim Acta*, 1991; p. 1202-1216.
- 2) Williams, Phil and Norris, Karl: *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industry*, *American Association of Cereal Chemists, Inc.*, Minnesota, U.S.A., 1987; p. 201.
- 3) Hall JW, Pollard A: *Near-infrared spectrophotometry, a new dimension in clinical chemistry*. *Clin chem.*, 1992; p.1623-1631.
- 4) Kirsch JD, Drennen JK : *Determinatin of film coated tablet parameters by near-infrared spectroscopy*. *J Pharm Biomed Anal.*, 1995; p. 1273-1281.
- 5) Weyer L: *Near infrared spectroscopy of organic substances*. *Appl spectrosc Rev.*,1985; p1-43.
- 6) Panford, J. A., Williams, P.C., and deMan J. M.: *Analysis of Oilseeds for Protein, Oil, Fiber and Moisture by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy*, *JAOCS*. 1988, 65, 1627.
- 7) Jasper, W. J. and Kovacs, E. T. : *Using Neural Networks and NIR Spectrophotometry to Identify Fibers*, *Textile Res. J.* 1994, 64, 444.
- 8) Kim, Y. B. : *Studies on the Chemical Analysis in Raw Meat and Meat Product by Near-Infrared Spectroscopy*, *Seoul Nation University, Ph. D. thesis*, 1996.
- 9) Satoru T., *Applied Spectroscopy reviews*, 2007; 42, p43-71.

푸리에 변환 근적외선 분광분석기(FT-NIR)와 적분구를 이용한 근대 한지 기록물의 산성도
비파괴 평가방법에 대한 연구

- 10) Ana A., Manfred F., *Holzforschung*, 2006; 60, p29-31.
- 11) Caotes,J.: Designing the ideal process analyzer or at least making an attempt,
NIR News, 1994; p 7-9.
- 12) Lichtblau D., Strlic M., Trafela T., Kolar J., Manfred A., *Applied Physics A*, 2007;
92(1), p191-195.
- 13) 米延仁志、土川覺、小田寛貴、第54回日本木材學會大會研究發表要旨集、
日本木材學會、2004; 621.