

原子吸收分光법에 의한 靑銅遺物の 成分分析

-경주 황남대총·안압지 출토품을 중심으로-

姜炯台*, 文善英*

□ 目 次

1. 序 言
2. 原子分光法
3. 實 驗
4. 結果 및 考察

1. 序 言

B.C. 10세기경부터 시작된 한반도 금속문화는 일찍이 높은 수준의 기술을 지니고 있었다. 그 중에서도 특히 동합금의 우수성은 예로부터 널리 알려져 왔는데, 이는 주조시 합금체의 조성분원소 함유비율을 조절하거나 다른 성분원소를 첨가해 좀더 다루기 쉽고 강한 동합금의 제조방법을 통해 얻어진 것이었다. 즉 청동은 구리, 주석, 납을 주성분원소로 하는 합금으로 이들의 합금비율을 달리해 조성성을 증가시키고, 또한 다른 금속원소의 합금을 통해 화학적·물리적 성질을 변화시켰다. 이러한 일련의 과정을 통해 등장한 것이 놋쇠(鑛石 또는 황동)이다. 놋쇠는 청동에 아연을 합금한 것으로 이의 발전은 한반도의 매광상태로 미루어볼 때 주석보다는 아연의 산출량이 많은 것과 주석만 이용했을 때보다 아연을 합금했을 때 유동성이 좋아져 주조하기가 쉬워진 것도 그 이유중의 하나이다. 그러나 아연과 납을 첨가한 동합금은 이들 첨가금 속의 독성으로 인해 일반적으로 널리 사용되는 식기류에는 적합치 않았고, 따라서 고려 시대에는 구리와 주석으로된 동합금(놋, 鑛, 鑛銅, 鑛鐵)이 등장하기도 하였다.

하지만 지금까지 밝혀지지 않은 청동금속의 여러 문제를 해결하기 위해서는 시대별·지역별로 많은 과학적인 분석 데이터를 축적하여야 하고, 그러한 연후에야 좀더 구체적인 결론을 얻어낼 수 있을 것이다.

본 연구는 경북 경주에서 출토된 청동 시편 6점을 입수하여 원자흡수분광법으로 성분조성과 그 비율에 대해 알아보는 것을 목적으로 하였다. 이러한 분석결과는 당시의 주조기술과 산지추정 등의 연구에 기초자료로 활용할 계획이다.

* 國立文化財研究所 保存科學研究室

2. 原子分光法^{2)~5)}

1) 원리

원자분광법은 시료를 높은 온도에서 기화시켜 생성된 원자나 이온이 전자전이로 방 (emission), 흡수(absorption), 형광(fluorescence)하는 복사선의 세기를 측정하여 원소를 정량하는 방법이다. 이 방법을 사용하면 70여개의 원소를 ppm에서 ppb농도 범위까지 정량할 수 있다. 원자분광법이 일반적인 분광법과 구별되는 근본적인 특징은 시료를 원자화(atomization)시킨다는 점이다. 이러한 원자화법에 따라 원자분광법을 분류할 수 있는데 이를 Table 1.에 나타내었다.

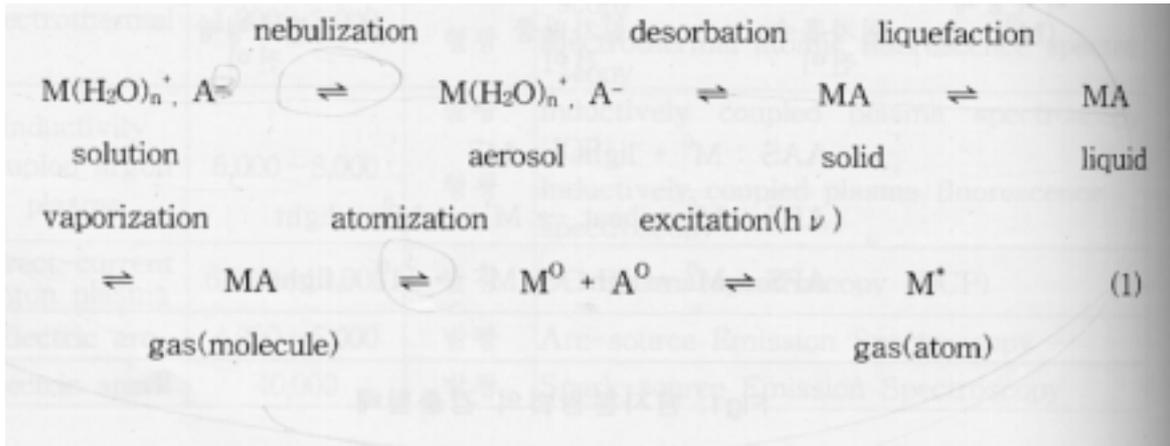
Table 1. 원자화방법에 따른 원자분광법의 분류

원 자 화 법	원자화온도(℃)	용용방법	분 광 법
Flame	1,700~3,150	흡수 발광 형광	Atomic absorption spectroscopy (AAS) Atomic emission spectroscopy (AES) Atomic fluorescence spectroscopy (AFS)
Electrothermal	1,200~3,000	흡수 형광	Electrothermal atomic absorption spectroscopy Electrothermal atomic fluorescence spectroscopy
Inductivity coupled argon plasma	6,000~8,000	발광 형광	Inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) Inductively coupled plasma fluorescence spectroscopy
Direct-current argon plasma	6,000~10,000	발광	DC Plasma spectroscopy (DCP)
Electric arc	4,000~5,000	발광	Arc-source Emission Spectroscopy
Electric spark	40,000	발광	Spark-source Emission Spectroscopy

검출기로 흡광도를 측정하는 기본원리는 크게 세가지로 나뉘어진다. 첫번째로 원자흡수(atomic absorption)는 바닥상태의 원자가 광원으로부터 쏘여주는 빛을 흡수해 들뜬상태로 될 때, 흡수되는 빛의 양을 검출해내는 것을 말한다.

두 번째로 원자방출(atomic emission)은 불꽃의 높은 열에너지로 인해 들뜬상태로 전이한 원자들이 방출하는 빛을 검출하는 것이고, 원자형광(atomic fluorescence)은 원자들이 먼저 복사선을 흡수하여 들뜬 후 흡수한 빛과 다른 파장의 빛을 방출하는데 이를 검출해낸다. 세가지 방법을 도식화한 것이 Fig 1.이다.

또한 원자흡수선은 본래 나비가 10^{-4} nm로 대단히 예민하다. 그러나 원자선은 두가지 이유로 넓어지고 그 측정 나비는 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ nm정도이다. 그 첫번째 이유는 도플러 넓힘(doppler broadening)으로 단색화장치를 향하여 움직이는 원자입자의 빠른 운동이 작은 파장의 빛을 발광하고, 단색화장치 반대방향으로 움직이는 원자는 반대 효과를 내게되어 나비를 넓히게 된다. 두 번째 이유는 원자간의 충돌로 인해 바닥상태의 에너지준위에 다소 변화가 일어나 결과적으로 선나비를 넓히게 되는데, 이를 압력넓힘(pressure broadening)이라고 한다. 또한 광원의 선나비는 Beer법칙에 만족하기 위해서 원자증기의 선나비보다 좁아야 한다.



결국 알맞은 주파수의 좁은 선나비를 얻기 위해서는 분석원소와 같은 원소를 함유한 속빈음극등(hollow-cathode lamp)을 사용해야 한다. 속빈음극등은 약 130~700Pa 압력의 Ne 또는 Ar으로 채워져 있는데, 이때 내부에 있는 양극과 음극 사이에 충분히 높은 전압을 걸어주면 충전기체는 이온화되고 양이온은 음극쪽으로 가속화된다. 가속된 양이온은 음극에 충돌하여 금속원자를 이탈시키고, 이때 떨어져나온 금속원자는 분석물질 원자가 흡수하는 빛과 같은 주파수의 빛을 방출하면서 들뜬상태에서 바닥상태로 돌아온다.

다음에는 이러한 여러 가지 원자분광법중에 미량 금속원소의 검출에 널리 사용되고 있는 대표적인 분석방법인 불꽃방식-원자흡수분광법(Flame-AAS), 탄소로-원자흡수분광법(Graphite Furnace-AAS), 유도결합 플라즈마-원자발광분광법(ICP)에 대해 간략하게 살펴보도록 하겠다.

2) 불꽃방식 원자흡수분광법(Flame-AAS)

원자분광법중 가장 널리 이용되고 있는 원자분광법으로 금속원소를 감도좋게 정량하는 방법이다. 본 실험에서도 이방법을 이용해 성분분석을 수행하였다.

(1) 원자화

원자화 과정은 시료를 에어로졸로 분무해 불꽃에 통과시키면 증기형태로 원자화된 중성 원자가 바닥상태에서 들뜬상태로 되기위해 특정파장의 빛을 흡수하는데 이를 검출해 내는 것이 이 방법의 가장 중요한 특징이다. 일련의 원자화과정은 식(1)에 나타내었다.

시료를 원자화하는데 필요한 산화제·연료는 불꽃에 주입하기전에 사전혼합버너를 이용해 시료와 혼합하여 불꽃에 통과시키면 원자화가 일어난다. 이때, 가장 일반적으로 쓰이는 연료-산화제는 약 2,400~2,700 °K의 불꽃온도를 만드는 아세틸렌과 공기이다. 그밖의 연료-산화제는 Table 2.에 수록하였다.

또한, 시료는 불꽃에 분무될 때 크게 뭉혀지는 동시에 광로에 10^{-4} 초 정도 머무르므로 최소한 1~2ml의 시료 용액이 필요하다.

Table 2. 연료-산화제에 따른 불꽃의 온도와 분석가능원소

연 료	산 화 제	온 도 (°K)	원 소
아세틸렌 (C ₂ H ₂)	공기	2,400~2,700	Sb, Bi, Cd, Cs, Co, Cu, Au, Fe, Ni, Li, Pd, Na, K, Cs, Mg, Ag, Te, Mn, Rb, Zn, Cr, Mo, Pt, Os, Sr, Pb
아세틸렌 (C ₂ H ₂)	아산화질소 (N ₂ O)	2,900~3,100	Al, B, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, Lu, Lu, Yb, Zr, Nd, Pf, Re, Si, Ta, Ti, W, U, V, Y
수소(H ₂)	공기	2,300~2,400	Sn, As, Se
수소(H ₂)	산소(O ₂)	2,800~3,000	for flame emission work

(2) 방해

방해란 분석 물질의 농도가 변화하지 않지만 신호를 변화시키는 효과를 의미한다. 불꽃 방식-원자흡수분광법은 세가지의 주요 방해형태가 있다.

가. 이온화 방해

알칼리금속을 낮은 불꽃온도에서 분석할 때, 그밖의 다른 원소들은 높은 온도의 불꽃으로 분석할 때 분석원소가 이온화를 일으켜 중성원소가 덜 생기는 경우가 있는데 이를 이온화방해라 한다. 이러한 방해는 이온화억제제를 가해 제거할 수 있다.

나. 화학적 방해

시료중에 있는 어떤성분에 의해 분석물질의 원자화정도가 감소되는 것을 말한다. 이때는 더 높은 온도의 불꽃을 사용하거나 해방제를 시료에 가해 방해효과를 감소시켜준다.

다. 물리적 방해

시료용액의 점도나 표면장력과 같은 물리적인 요인이 분석에 영향을 미치는 것으로 표준용액과 시료의 조성을 동일하게 해주어 방해효과를 상쇄시키면 되는데, 이때 주로 표준물 첨가법을 이용한다.

(3) 장점 및 단점

불꽃방식-원자흡수분광법은 화학적 간섭이 비교적 적고, 분석방법이 간단하고 효과적이며, 다른 원자분광기와 비교할 때 기기가격이 비교적 저가이다. 또한 상대오차가 1~2%로 비불꽃-원자흡수분광법보다 오차가 5~10배 작다. 하지만, 다른 원자분광분석법보다 분석온도가 낮은 편이어서 난분해성원소나 높은 들뜬 에너지를 갖는 원소들은 저농도까지 분석하는데 어려우며, 동시다원소분석이 불가능하고 연소시에 발생하는 불꽃 기체들이 화학적 방해를 일으키기도 한다. 그리고, 시료 소모량이 최소 1~2ml로 시료채취가 어렵거나 값비싼 시료분석에는 어려움이 따른다.

3) 탄소로 원자흡수분광법(GF-AAS)

1961년에 처음 선을 보이기 시작한 이래로 불꽃방식-원자흡수분광법(Flame-AAS)보다 선택성이 좋고 감도가 높아 환경·공업·임상분석등 많은 분야에서 널리 사용되고 있다.

(1) 원자화

시료를 우선 낮은 온도에서 증발시키고 그 다음 전기적으로 가열한 탄소위에서 조금 더 높은 온도로 회화한다. 이어서 전류를 수백 암페어까지 빠르게 증가시켜 온도를 약 2,000~3,000°C까지 증가시키는데 이때 시료의 원자화는 수 msec 혹은 수 sec 동안에 일어난다. 즉 전체시료가 짧은 시간안에 원자화되고 원자가 광로에 평균적으로 머무는 시간이 1초 이상되어 수 μl 의 시료량으로도 분석이 가능하다. 하지만 爐는 세가지(건조→회화→원자화) 이상의 원자화단계를 거쳐야하므로 시료에 대한 적당한 조건을 결정하는데 많은 노력과 실험자의 숙련된 기술이 요구된다.

(2) 방해

가. 물리적·화학적 방해

불꽃방식-원자흡수분광법과 같다.

나. 분자흡수방해

불꽃내에서 형성된 입자들에 의해 광원에서 나오는 복사선이 산란되어 흡광도가 증가하는 것으로 바탕선보정법을 이용해 효과를 감소시킬 수 있다.

다. 분광학적 방해

분석물질의 신호가 시료 중에 있는 다른 원소나 분자의 신호, 또는 불꽃이나 노에서 발생하는 신호와 겹치는 것을 말한다. 불꽃으로부터의 방해는 D_2 램프를 사용하거나 또는 zeeman 바탕 보정에 의해서 제거할 수 있다. 다른 원소의 방출선과 겹치는 경우에는 다른 분석과장을 이용하여 분석하는 것이 좋다.

(3) 장점 및 단점

검출능력이 다른 원자분광법보다 10~100배 정도, 절대감도는 약 1,000배정도 더 우수하다. 필요로 하는 시료량은 10~100 μl 정도로 적고, 유·무기액체 시료를 전처리과정 없이 직접 주입하여 분석가능하다. 하지만 화학적·물리적 간섭이 비교적 높아 기기를 사용하는데 보다 주의가 요구되고, 기기가 너무 예민하여 재현성이 떨어진다. 또한 분석시간이 다소 긴 것이 단점이다.

4) 유도결합 플라즈마 원자발광분광법

플라즈마광원은 1970년대에 들어 크게 발전한 것으로 라디오파의 전류가 흐르는 코일에 의해 유도된 전기장이 결합된 플라즈마를 광원으로 사용하여 전자를 들뜬상태로 전이시키는 분광법으로 동시 다원소 정량법이다.

(1) 원자화

플라즈마는 진한 농도의 양이온과 전자를 포함하는 전도성 기체혼합물로서 6,000~10,000⁰K의 고온을 낸다. 유도쌍 플라즈마는 석영으로 된 세 개의 등심원통으로 되어있고 이안에 아르곤을 흘려준다. 이 흐름을 둘러싸고 있는 유도코일은 라디오파를 발생하는데 이렇게 얻은 이온·전자들이 유도코일에 의해 발생한 자기장과 작용해 고온의 열을 발생시킨다. 이와같이 높은 온도에 시료를 도입하면 원자화는 완전하게 이루어질 뿐만 아니라 이온화에 의한 방해는 거의 없게 된다.

(2) 방해

가. 분광학적 방해

낮은 농도에서 아르곤이온과 전자가 재결합하여 매우 큰 바탕발광을 일으키고, 고온에서

는 원자들이 많은 복사선을 방출하는 방해영향이 있으므로 조심스럽게 바탕보정을 해주어야 한다.

나. 매트릭스방해

화학적 방해와 매트릭스 효과는 다른 원자화방법보다는 작다. 하지만 간혹 나타나는 분석물질의 원소간 방해는 내부표준화를 이용해 제거한다.

(3) 장점 및 단점

시료원자자의 들뜨기원으로 고온의 광원인 플라즈마를 사용하므로 보다 많은 시료(약 80개)의 동시 다원소 분석이 가능하다. 특히, 희토류원소와 원자흡수분광법에서 검출하기 어려운 원소들의 미량분석에 좋다. 또한 불꽃방식-원자흡수분광법보다 2~3배 높은 감도를 나타내며, 1~5%의 정밀도를 보여준다. 물론 이 방법에도 단점은 있다. 분광학적 방해를 제거하기 위해 세심한 분광학적 기술이 요구되고, 저분자량의 유기용매를 주입할 경우에는 이들 용매는 증발현상이 크기 때문에 안정된 플라즈마를 유지하기가 어려워져 사용에 주의를 요한다. 기기의 가격은 원자흡수분광기보다 고가이며 유지비도 많이 든다.

지금까지 살펴본 바와 같이 각각의 원자분광법은 모두 다른 특징과 장·단점을 갖고 있으므로 이를 기초로하여 실험목적에 가장 적합한 최적의 방법을 선택하여야 한다.

3. 實驗

1) 시료용액 및 표준용액제조⁶⁾

경주 황남대충에서 청동시편 4점, 황룡사·안압지에서 청동시편 각 1점을 입수하였다. 각 시료의 표면을 내부 금속심이 나타날 때까지 다이아몬드 팁(Horico)을 장착한 핸드 드릴(Marathon-NI)을 이용해 연마한 후 금속분말 또는 알갱이를 채취하였다.

각 시료의 표면에 묻어있는 불순물과 유기물질을 없애기 위해 아세톤 용액에 1일간 담그었다가 건조시켜 약 20mg(± 0.02 mg)씩 정확히 칭량하였다. 각 시료를 25ml 삼각플라스크에 옮겨 왕수(1vol. conc. HNO₃ : 3 vol. conc. HCl) 1ml를 첨가하여 가열판(60℃)에서 용해시켰다. 이 용액을 실온으로 냉각시킨 후 왕수 1ml를 첨가하고, 100ml 메스플라스크에 옮겨 3차 증류수로 표선까지 채웠다.

표준용액을 제조하기 위해서 시료의 농도범위에 맞도록 원자흡광용 표준원액(1000ppm, BDH spectrosol.)을 이용하여 묽혔는데, 이때 시료의 매트릭스와 동일한 조건을 맞춰주기 위해 5N-HCl 구리표준용액(1,000ppm)을 첨가하였다. 이와같이 제조된 각 농도의 표준용액을 사용하여 각 성분의 검정곡선을 작성하고 시료의 흡광도를 측정하였다.

2) 분석방법

Perkin-Elmer 3030 원자흡광분광기(AAS)를 이용하여 시료의 성분(Cu, Sn, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Sb, Fe, Ag)분석을 하였다. 이때 각 성분의 흡광도 측정에 따르는 실험조건은 Table 3.과 같다. 또한 흡광도 측정횟수는 4회로 그중 편차가 가장 큰 측정값을 제외한 3회의 평균값을 흡광도로 채택하였다.

Table 3. 각 성분분석에 따르는 AAS의 실험조건

Element	λ (nm)	Slit(nm)	Fuel / Oxidant	Sen. Check(ppm)
Cu	249.2	0.7	C ₂ H ₂ / Air	300.0
Sn	286.3	0.7	C ₂ H ₂ / N ₂ O	150.0
Pb	283.3	0.7	C ₂ H ₂ / Air	20.0
Zn	213.9	0.7	C ₂ H ₂ / Air	1.0
Ag	328.1	0.7	C ₂ H ₂ / Air	2.5
Ni	232.0	0.2	C ₂ H ₂ / Air	7.0
Co	240.7	0.2	C ₂ H ₂ / Air	7.0
Sb	217.6	0.2	C ₂ H ₂ / Air	25.0
Fe	248.3	0.2	C ₂ H ₂ / Air	5.0

4. 結果 및 考察

경북 경주 황남대총(4~5C)·황룡사지(6C)·안압지(7C)에서 출토된 금속시편 6점에 대한 원자흡광분석 결과 청동제(Cu, Sn, Pb), 황동제(Cu, Zn), 동제(Cu) 세가지로 대별되었는데, 그 중에서도 청동제는 Pb의 함량비율에 따라 두가지로 분류되었다. 먼저 청동제를 살펴보면, Pb가 거의 함유되지 않은 Cu와 Sn으로된 청동제로 황남대총 출토 청동편(시료1, 2)과 황룡사지 출토 청동편(시료5)을 들 수 있는데 그 비는 8 : 2였으며, Pb가 함유된 청동제는 황남대총 출토 청동편(시료3)으로 Cu, Sn, Pb의 비율이 90 : 4 : 6이었다.

주성분원소가 Cu로만 이루어진 동제유물은 황남대총 출토 안륜(鞍輪, 시료4)으로 Cu 함량 비율이 총합량에 대해 99% 이상이었다. 안압지에서 출토된 시편(시료6)은 Cu와 Zn의 비율이 7 : 3인 황동이였다. 또한 6점의 전 시료에서 Co가 검출되지 않았으며, 황남대총에서 출토된 2점의 시편(시료3, 시료4)에서는 Zn이 검출되지 않았다.

각 시료의 조성성분 함량비율은 Table 4, 함량비율에 따르는 주성분·미량성분 분류는 Table 5에 나타내었다.

이와같이 본 실험에서 얻어진 청동제의 Cu, Sn, Pb 함량비율을 종합해보면, Cu 70~90%, Sn 4~20%, Pb 6~15%이고, Cu와 Sn만으로 된 청동제(놋, 鑞, 鑞鐵, 鑞銅)의 성분비는 8 : 2이다. 또한 황동의 Cu, Zn비가 7 : 3인 것도 주목할만한 결과이다. 하지만, 시료수가 적어서 어떤 결론을 유추해내기에는 다소 무리가 있다.

따라서 앞으로 시대별·지역별로 금속시료에 대한 연구가 계속적으로 진행되어야 하며, 본 연구에서 얻어진 분석결과는 앞으로 청동유물의 주조기술의 발달과정과 산지추정 및 용도에 따른 주조기법 등에 대한 과학적인 기초자료로 활용되리라 기대한다.

Table 4. 흡광분석에 의한 조성성분의 함량비율

번호	유물명	연대	출토지	(%)									
				Cu	Sn	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Sb	Fe	Total
1	청동편	신라	황남대총 북분	75.1	22.6	0.22	0.005	0.042	0.074	-	0.157	0.194	98.39
2	청동편	신라	황남대총 북분	77.5	23.7	0.02	0.024	0.260	0.008	-	0.203	0.122	101.8
3	청동편	신라	황남대총 북분	93.1	3.65	5.45	-	0.202	0.075	-	0.384	0.023	102.9
4	안륜	신라	황남대총 부파	98.1	0.11	0.38	-	0.324	0.063	-	0.009	0.005	98.88
5	청동편	신라	황룡사지 복탑 시심초석	80.3	22.3	0.01	0.003	0.175	0.040	-	0.182	0.003	103.0
6	시편	통일 신라	안압지	72.2	0.60	0.03	30.1	-	0.016	-	0.041	0.026	102.4

Table 5. 함량비율에 따른 성분원소 분류

번호	유물명	주성분	미량성분	미검출	비고
1	청동편	Cu, Sn	Pb, Zn, Ag, Ni, Sb, Fe	Co	청동
2	청동편	Cu, Sn	Pb, Zn, Ag, Ni, Sb, Fe	Co	청동
3	청동편	Cu, Sn, Pb	Ag, Ni, Sb, Fe	Zn, Co	청동
4	안륜	Cu	Sn, Pb, Ag, Ni, Sb, Fe	Zn, Co	동
5	청동편	Cu, Sn	Pb, Zn, Ag, Ni, Sb, Fe	Co	청동
6	시편	Cu, Zn	Sn, Pb, Ni, Sb, Fe	Ag, Co	황동

□ 參考文獻 □

1. 전상운, 한국과학기술사, 정음사, p. 257-283, 1983
2. D.C.Harris, Quantitative Chemical Analysis, Freeman Academy Pub. Co., 3rd ed., p 617~639, 1991
3. D.A.Skoog, Principle of Instrumental Analysis, Saunders College Pub., 3rd ed., p 223~279,

1985

4. M.D.Amos, P.A.Bennett, J.P.Matoušek, C.R.Parker, E.Rothery, C.J.Rowe, J.B.Sanders, Basic Atomic Absorption Spectroscopy, Varian Techtron Pty Ltd., 1975
- 5.. M.S.Tite, Methods of Physical Examination in Archaeology, Seminar Press. Ltd., p 264~266, 1972
6. M.J.Hughes, M.R.Cowell and P.T.Craddock, Archaeometry, 18, 19, 1976