

글로우 방전 원자방출에서의 Hybrid Neural Network를 이용한 유해 중금속 분석

이장수* · 이상천* · 최규성 · 김용성 · 서쌍희† · 하경재† · 류동향† · 조태화† · 정민수†
경남대학교 화학과
† 경남대학교 컴퓨터공학과
(2002. 4. 11 접수)

Analysis of Toxic Heavy Metals using Hybrid Neural Network in Glow Discharge Atomic Emission Spectroscopy

J. S. Lee*, S. C. Lee*, K. S. Choi, Y. S. Kim,
S. H. So†, K. J. Ha†, D. H. Ryu†, T. H. Cho†, M. S. Jung†
Department of Chemistry, KyungNam University, Masan 631-701, Korea
† Department of Computer Engineering, KyungNam University, Masan 631-701, Korea
(Received April. 11, 2002)

요 약 : 글로우방전 (Glow Discharge)을 이용한 원자방출 분광계의 On-line 분광분석을 위해 개발된 본 시스템을 위한 프로그램은 주변 광학기기를 제어하는 부분과 스펙트럼의 비선형적인 오차를 줄여 보다 정확한 결과를 얻기 위해 인공지능 기법을 도입한 스펙트럼 해석 부분으로 구성되어 있다. McPHERSON 207 Monochromator를 GPIB 통신 프로토콜로서 제어하였으며, (주)Photon_Tek에서 제작한 A/D Amplifier를 사용하여 PMT로부터 검출 신호를 측정할 수 있었다. 인공지능 기법인 HNN(Hybrid Neural Network)을 스펙트럼 해석 부분에 도입하여 P, Cu, Fe, Cr 등의 정성 분석과, Cd 10 ppb의 미량 검출을 통한 정량분석을 기존의 상용화된 방법보다 정확하게 수행할 수 있었다.

Abstract : A system software on-line spectral analysis of atomic emission spectrometer. The system program consisted of a control part for the optical instruments and the spectrum analysis part the artificial intelligence method to reduce nonlinear error of the wavelengths. McPHERSON 207 Monochromator controlled GPIB communication protocol, and the detector signal was measured from PMT by using A/D Amplifier that was made by Photon_Tek. co.. HNN(Hybrid Neural Network) of artificial intelligence technique was applied to the qualitative analysis of P, Cu, Fe, Cr, and that was accurately applied to the quantitative analysis of Cd with 10 ppb level better than the conventional methods.

Key words : hybrid neural network, spectrum analysis program, glow discharge-atomic emission spectrometry

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)17-215-0245 Fax : +82+(0)55-249-2228(교환)
E-mail : ofgod@freechal.com

1. 서 론

빛 에너지와 관심 있는 시료와의 광학적인 속성(흡수, 방출, 형광)의 물리적인 양을 분석하는 분광분석화학¹에서는 고가의 정밀한 기기들이 사용되고 있으나, 제조회사에서 제공하는 운용 프로그램으로 단순한 사용목적에 대응하는 실험 자료 획득에 그치고 있다. 본 실험실에서는 원자 방출 분광계의 국산화 개발의 한 부분으로 기기 운용을 위한 프로그램의 개발²에 힘써왔다. 프로그램의 최종사용자들이 실험자임을 감안하여 사용자 위주의 쉬운 인터페이스를 개발하려 노력하였다. 사용되어지는 기기들을 하나의 PC (Personal Computer)로 운영하도록 하여 시간절약과 신속 정확한 실험이 가능하도록 하였다. 본 프로그램은 크게 세가지 부분으로 나뉘어질 수 있는데, 첫째로 원자방출 분광계의 전체적인 제어 및 On-line 시스템을 위한 기기 제어용 프로그램이 있고, 둘째로 원자방출 신호의 분석을 위해 도입된 인공 신경망 응용 프로그램이 있으며, 셋째로 위 두 영역의 소프트웨어를 Windows95 환경하에서 실험자들이 쉽게 운용할 수 있도록 사용자 위주로 개발된 직감적인 사용자 인터페이스가 있다.

본 논문은 McPHERSON 207 단색화장치와 PC, A/D Amplifier 신호 측정장치와의 구현에 사용된 각각의 인터페이스 구조와 구현에 관한 내용과 스펙트럼 해석을 위해 도입된 인공 신경망의 구조와 기능, Hollow Cathode Glow Discharge-Atomic Emission Spectrometry (HCGD-AES)³ 스펙트럼의 분석에 인공신경망을 사용하여 P, Cu, Fe, Cr 등의 정성분석 수행과 주변 원소들의 농도변화에도 정확하게 Cd 10 ppb를 검량할 수 있었던 정량분석의 분석결과를 발표하고자 한다.

2. 실 험

2.1 원자방출 분광계와 PC의 입출력 구조

PC에서 GPIB⁴ 인터페이스를 통해 McPHERSON 207 단색화장치의 스텝 모터 제어를 담당하는 789A-3 Controller로 명령을 보내면, 단색화장치가 동작하여 플라즈마 방출의 파장에 따른 빛의 세기를 전류의 값으로 구할 수 있다. 신호측정에는 PMT와 연결된 A/D Amplifier가 RS-232C⁵ 인터페이스를 통해 PC로 데이터를 보내게 된다. 데이터는 PC에서 X(Wavelength), Y(Intensity)를 갖는 2차원 화면으로 출력되며 실험 결과들

은 데이터베이스에 기록되어 인공 신경망을 통한 분석에 사용된다.

원자방출 분광계, 단색화장치, 신호 측정장치 등의 시스템 전체적인 구성을 Fig.1에 나타내었다.

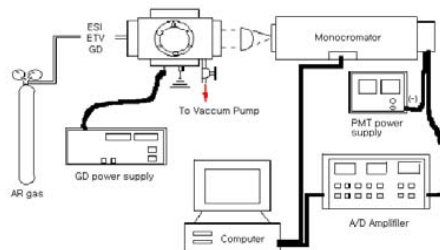


Fig. 1. A schematic diagram of overall instrumental setup

2.1.1 단색화장치와 PC의 인터페이스

2.1.1.1 회전발의 제어

789A Controller는 McPHERSON 207의 회전발과 연결된 스텝모터를 움직여 원자방출계의 파장을 변화시키는 역할을 한다. 컨트롤러에 스텝모터가 동작하는 동작범위인 스텝의 수와 움직임 시작명령을 전달하면 단색화장치는 순차적으로 스텝의 수만큼 작동하게 된다.

수동, 반수동, 자동의 옵션이 있으며 자동을 위해 인터페이스는 PC의 직렬포트를 통한 RS-232C가 지원되어졌다.

2.1.1.2 통신 프로토콜 변환기

McPHERSON사에서 제공한 단색화장치의 원격제어 인터페이스는 RS-232C이므로 고속의 GPIB를 사용하기 위해서는 RS-232C를 GPIB 인터페이스로 변환시켜 전송시켜 주는 변환기가 필요하였는데 GPIB 232CT-A는 이러한 기능을 담당한다.

좀 더 자세히 설명하자면 단색화장치 인터페이스는 RS-232C이고, 컴퓨터는 GPIB라는 인터페이스 방식으로 구현하였다.

이러한 변환기의 사용으로 인터페이스가 다른 구조로 작동하는 분석 기기들간의 통신이 가능하여 단일한 통신구조를 갖는 프로그램으로 제어 및 계속이 가능하므로, 인터페이스의 영향을 받지 않는 시스템의 구성이 가능하다.

2.1.2 신호측정장치와 PC의 인터페이스

2.1.2.1 신호측정장치

McPHERSON 207에 부착된 Hamamatsu R928 PMT (PhotoMultiplier Tube)로부터 아날로그 방출신호를 받아 디지털로 변환시킨다. 단색화장치에 부착된 회절발이 움직여 원하는 파장에 있으면 신호측정장치가 방출신호를 디지털화하여 1초 간격으로 스펙트럼을 컴퓨터로 보내준다.

컴퓨터 사이의 전송은 RS-232C를 통해서 이루어지며, 스펙트럼의 모양을 보고 Gain, Zero의 값을 조절할 수 있으며, OP Amp의 저항값을 10 KΩ, 100 KΩ, 1 MΩ으로 바꾸어 줌으로서 신호측정의 범위를 조절할 수 있도록 하였다. 기기의 전면에는 Intensity, Status, Time을 알리는 계기판이 부착되어 있다.

실험 데이터 송수신을 위해 본 연구에서는 Table 1과 같은 데이터 블록의 구조를 가진 전송 프로토콜을 제안하였다. 데이터 블록은 데이터의 흐름을 제어하며 보다 안전한 전송을 유지하기 위한 헤더부와 에러 검출을 위한 체크섬을 포함하고 있다.

Table 2에서는 Start와 End로서 블록의 시작과 끝을 나타내며, ACK와 Request에 의해 서로 데이터 전송 동기화를 이룬 PC에서 신호측정장치로의 전송 프로토콜을, Table 3에서는 에러의 분석과 데이터의 전송 여부에 대한 사항들로 구성된 신호측정장치에서 PC로 전송되는 프로토콜을 나타내고 있다.

Table 1. 데이터 블록의 구조

블록내의 Byte 순서	구 조	설 명
1	BLOCK HEADER	데이터 블록 시작(F0)
2	BLOCK NUMBER	1, 2...255, 0, 1...
3	Complement of BLOCK NUMBER	One's Complement
4-5	DATA	실험 데이터
6	CHECK SUM of Data	Result = $\sum Data[n]$ n = 1...240 or 0...239 or 4...244

Table 2. PC와 신호측정장치간의 프로토콜

구 조	정의	설 명
START	F0	A/D Amplifier 시작
END	E0	A/D Amplifier 종료
ACK	C0	데이터 블록을 제대로 받은 후 보냄
REQUEST	C1	데이터를 요구할 경우
DATA_ERROR	CE	데이터 블록 값에 이상이 있을 경우
BREAK	A0	BREAK는 약 10개 송신. BREAK이후 SYSTEM HALT로 변환
RESET	90	SYSTEM HALT에서 이탈
SYSTEM_CHECK	80	A/D Amplifier와 PC 연결 여부

Table 3. 신호측정장치와 PC와의 프로토콜

구 조	정의	설 명
NOTHING	E0	NAK 신호에 대해 보낼 것이 없음을 나타냄
BLOCK_HEADER	F0	데이터 블록의 처음을 나타냄
SYSTEM_RESET	90	RESET 명령을 받은 후 RESET
SYSTEM_PRESENT	80	SYSTEM_CHECK에 대해 SYSTEM이 존재하는지를 알림
PROGRAM_END	FF	전송이 완료됨
BUFFER_FULL	C0	버퍼가 다 채워짐

2.2 원자방출 분광계의 인공지능경망 응용

분석화학에서의 좋은 실험결과를 얻기 위해서 일반적으로 Clean Lab을 구성한다. 본 연구에서는 이러한 실험환경 구축을 위해 필요한 많은 경제적 비용과 시간적 손실을 다른 부분으로 재투자 할 수 있게 하고, 분광 분석 수행 시에 수반되는 시료의 주입, 광원, A/D 변환, 검출기 잡음 등의 비 선형적인 오차를 최소화하기 위해 인공지능경망⁷을 스펙트럼 해석에 응용⁸⁻¹²하고자 했다.

알지 못하는 분석시료에 대하여 P, Cu, Fe, Cr 등의 성분 유무를 측정할 수 있는 정성분석과, 여러 방해 원소들이 다른 농도로 존재함에서 기인하는 매트릭스 효과로 유발되는 Cd 10 ppb 방출스펙트럼의 변동을 학습하여 정확한 정량값을 측정할 수 있는 정량분석을

수행할 수 있었다.

본 연구에 적용된 신경망은 2 가지 종류로서 정성 분석을 위한 QCNN(Quality Control Neural Network)과 CANN(Component Analysis Neural Network), 정량분석을 위한 QTNN(Quantity Control Neural Network)으로 구성된다.

2.2.1 인공신경망

인공신경망(ANN, Artificial Neural Network) 구조는 특정한 학습에 매우 우수한 성능을 나타내며, 특히 패턴인식 분야에 훌륭한 결과를 보여주고 있다. 네트워크는 이전에 학습된 것들의 형상을 찾아내거나 주어진 입력에 대하여 해당되는 패턴을 선택하거나 생성시키며 특히 입력 데이터가 퍼지(Fuzzy)하거나 최적의 알고리즘이 존재하지 않는 경우 또는 패턴의 확인이 어려운 경우 등의 수행에 뛰어나다. 인공신경망은 학습할 수 있는 여러 예제들을 통하여 학습하며 이러한 예제들은 영상, 음성신호, 센서 데이터 등 다양하다. 실제적인 학습은 주어진 입력패턴과 그에 대한 목표 출력으로 이루어지며 주어진 입력패턴에 대해 정확한 목표 출력을 얻을 수 있도록 네트워크의 연결강도가 조정된다. 학습이 이루어진 후 인공신경망은 임의의 입력 패턴에 대하여 가장 근접한 출력결과를 나타낸다.

본 연구에서는 인공신경망의 이러한 특성을 스펙트럼 해석에 적용하여 실험자의 축적된 지식을 인공신경망에 학습시킴으로써 실험자의 실험오차를 극소화하고, 계통오차 등으로 인한 스펙트럼의 부정확성을 인공신경망의 일반화 특성으로 보완하여, 보다 정확한 실험 데이터 수집이 가능하도록 하였다. 이것은 하드웨어의 교체나 변경 없이 기기의 감도와 정확성을 향상시킬 수 있다. 본 연구에서 사용한 신경망 모델은 다층 퍼셉트론이며, 백프로퍼게이션 학습 알고리즘을 사용하였다.

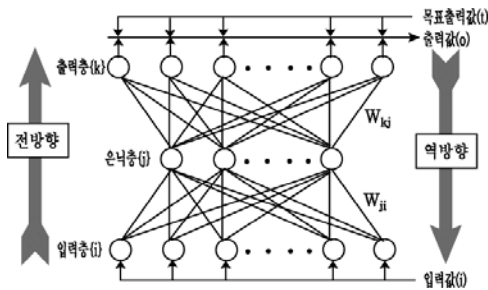


Fig. 2. A Schematic diagram of Multilayer perceptron

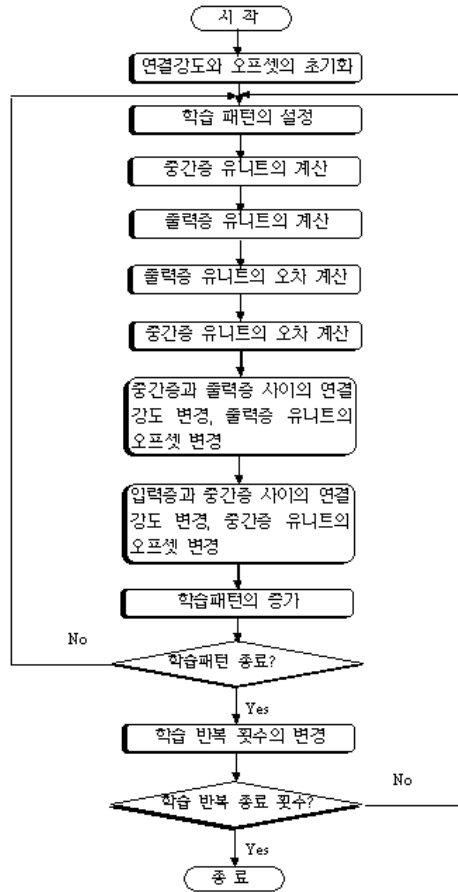


Fig. 3. The algorithm of back-propagation

Fig. 2, Fig. 3은 다층 퍼셉트론(Multilayer Perceptron)의 구조와 백프로퍼게이션(Back propagation) 학습 알고리즘을 나타낸 것이다.

2.2.2 정성분석을 위한 인공신경망

본 연구에서는 알지 못하는 분석 시료에 대하여 P, Cu, Fe, Cr 등의 성분유무를 측정하기 위하여 두 개의 인공신경망 QCNN(Quality Control Neural Network), CANN(Component Analysis Neural Network)를 사용하였다. Fig. 4는 정성분석을 위한 인공신경망 구조도를 나타낸 것이다.

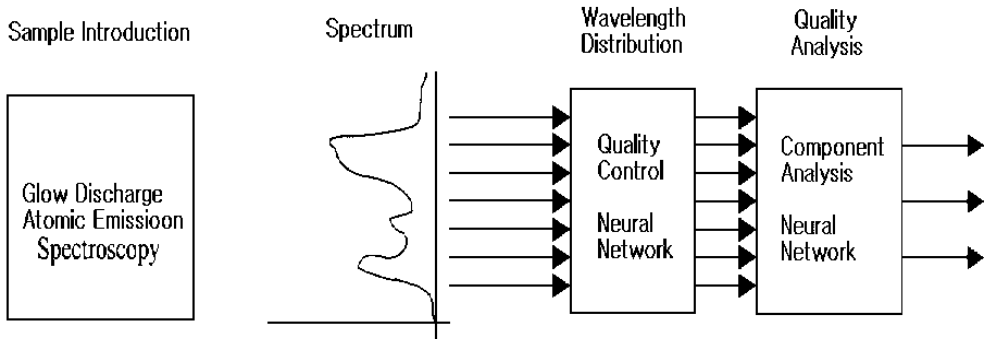


Fig. 4. A schematic diagram of Artificial Neural Network Prototype for Quality prototype

정성분석을 위한 인공신경망의 동작과정은 크게 두 단계로 이루어진다. 첫 번째 단계는 표준시료를 사용하여 검출된 스펙트럼으로부터의 파장값을 각각 QCNN과 CANN에 학습시키는 단계이다. 표준 시료에 대한 깨끗한 학습 파형을 입력하고, 이 스펙트럼에서 특징적인 면을 추출한다. QCNN에서 파장에 대한 크기를 비교하

여 Accept여부를 결정하게 된다.

만약 Accept인 경우에는 출력되어 CANN의 입력으로 전달되고, CANN에서는 이 학습의 자료가 인식되도록 ANN의 Weight가 조정된다. 또 다른 표준 시료에 대해 처음부터 재실행되며, 각각의 결과는 데이터베이스를 형성하게 된다. 입력 데이터는 실험자의 경험에 의해 축적된 데이터이다.

두 번째 단계는 미지의 시료로 학습된 자료를 바탕으로 정성 분석을 실행하는 단계이다. 미지의 원소를 포함하고 있는 실제 실험 파형을 입력으로 하고, 이 스펙트럼에서 특징적인 면을 추출한다. QCNN에서 Accept되었다면 Training단계에서 작성된 DB 자료를 이용하여 CANN에서 시료의 정성 및 정량 분석을 행하게 된다. Fig. 5는 정성분석을 위한 인공신경망의 동작과정을 흐름도로 나타낸 것이다.

QCNN은 스펙트럼으로부터 출력된 파장 값의 정상/비정상 여부를 질적 상관계수로 판단하여 입력되는 파장 값의 정확성을 보장하기 위한 것이다. QCNN은 스펙트럼의 파장 대를 채널로 구분한 다음 각 채널에서의 파장 값을 인공신경망 입력 층의 입력 값으로 받아들인다. 이미 학습된 QCNN은 해당 입력 값에 대해 출력 층에서 0과 1사이의 질적 상관계수 값을 출력한다. 이 값이 0.5이상인 경우는 비정상적인 파장 값으로 간주하여 재 실험을 요구하게 되며, 0.3인 경우는 +1 nm를, 0.4인 경우는 -1 nm 만큼 입력 파장 값을 보정하게 된다. 0.2이하의 정상적인 파장 값으로 간주한다. 이 보정 값을 실험자의 경험적인 지식에 근거한 것이다.

Fig. 6은 QCNN의 구조도를 나타낸 것이다.

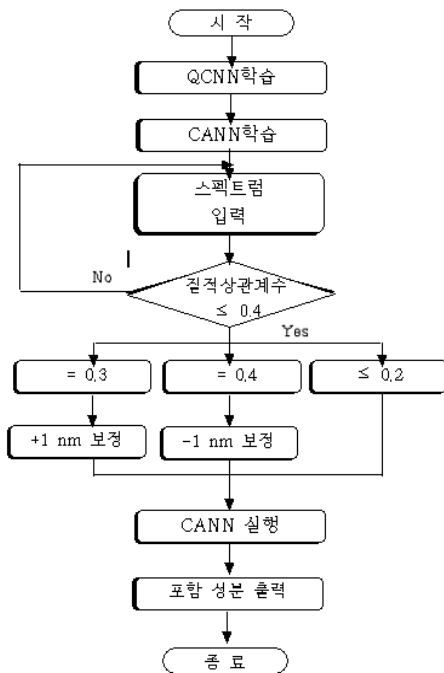


Fig. 5. The flow chart of Hybrid Neural Network (QCNN-CANN) for Quality Analysis

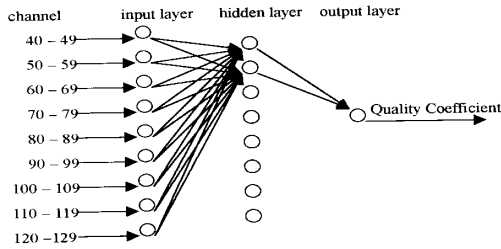


Fig. 6. A schematic diagram of Quality Control Neural Network (QCNN)

CANN은 파장 값으로부터 실제로 포함된 성분원소를 식별하는 인공신경망으로서 QCNN에서 검증된 파장 값을 입력 층의 입력 값으로 받아들인다. 이미 학습된 CANN은 주어진 입력 값에 대해 가장 근접한 출력 값을 나타낸다. 출력 값은 여러 가지의 성분원소들이 포함된 경우를 5비트의 이진수로 표현하였다. 예를 들어 출력 층의 출력 값이 00001인 경우는 Fe가 포함되어 있는 것으로 정하였다. Fig 7. 은 CANN의 구조도를 나타낸 것이다.

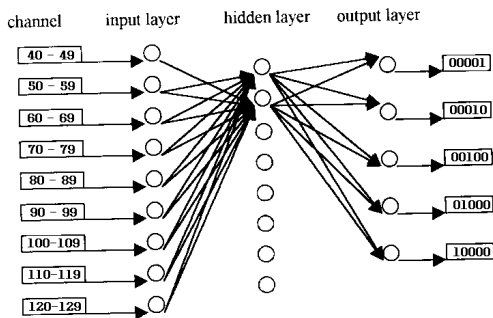


Fig. 7. A schematic diagram of Component Analysis Neural Network (CANN)

2.2.3 정량분석을 위한 인공신경망

일반적인 정량분석은 특정 파장 대에서 시료를 넣지 않은 경우의 파장 값과 시료를 넣은 경우의 파장 값의 차이로 양을 분석하게 된다. 본 논문에서 사용된 인공신경망 QTNN (Quantity Control Neural Network)은 음용수로서의 자격 여부를 판별하는 기준이 되는 Cd 10 ppb의 포함 유무를 결정하기 위하여 적용된 것이다. Fig. 8은 정량분석을 위한 인공신경망의 구조도를 나타낸 것이다.

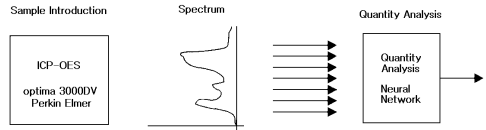


Fig. 8. A schematic diagram of Artificial Neural Network Prototype for Quantity prototype

QTNN은 여러 시료조합에 Cd 10 ppb를 첨가한 파장 값을 입력으로 하여 Cd 10 ppb의 유무를 확인하는 0과 1 사이의 출력 값을 나타내도록 학습하였다. 사용된 입력데이터는 실험자의 경험에 의존하여 결정된 파장 값들이다. 따라서 임의의 시료 조합에 의한 입력 파장 값이 QTNN에 제시되면 Cd 10 ppb의 포함여부를 판별할 수 있으며, 출력 값이 0.5이상이면 Cd 10 ppb를 포함하는 것으로 간주한다. Fig. 9, Fig. 10은 QTNN의 구조도와 동작과정을 흐름도로 나타낸 것이다.

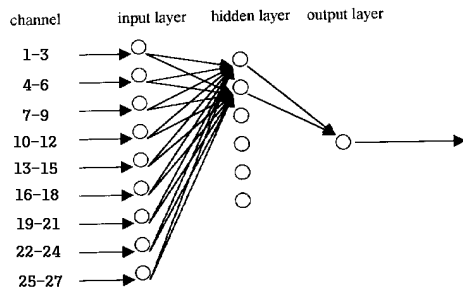


Fig. 9. A schematic diagram of Quantity Control Neural Network (QTNN)

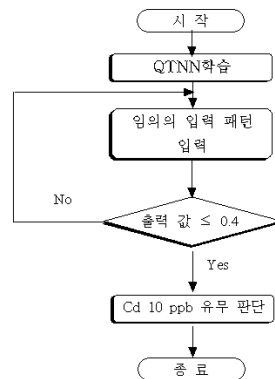


Fig. 10. The flow chart of artificial neural network (QTNN) for quantity analysis

3. 결과 및 고찰

3.1 인공신경망 사용의 결과

본 연구에서 구현된 시스템은 ex) 펜티엄, 윈도우 2000 환경에서 C 언어로 작성하였다. 인공 신경망의 네트워크의 초기 상태를 결정하는 연결강도는 -0.5 ~ +0.5사이의 값을 임의의 난수로 발생시켰으며, 오프셋 역시 -0.05 ~ +0.05 사이의 값을 난수로 발생시켜 구하였다. 각 노드에서의 출력 값을 구하는 출력함수로는 시그모이드 함수를 사용하였으며, 은닉층의 뉴런의 수는 여러 번의 테스트를 거쳐 가장 좋은 결과를 나타내는 수로 정하였다.

3.1.1 정성분석의 응용

글로우방전(Glow Discharge)^{13,14}을 이용하여 자체 개발한 원자방출 분광계(ETV-HCGD-AES)를 사용하여 Cd, Fe, Cu, P의 성분별 시료의 함유 여부를 인공신경망을 사용하여 확인할 수 있었다. ETV¹⁵는 전기적 열원을 사용하여 시료가 증발 기화되어 방전셀내로 확산되게 하였고, 셀내 아르곤가스 분위기의 방전 메커니즘에 의해 시료의 방출 스펙트럼이 단색화장치를 통해 파장별로 분리된 후 그 세기가 검출기를 통해 전기적

신호로 바뀌고 신호측정장치를 통해 증폭된 신호가 Digital로 변환된 값이 PC에 저장되게 된다.

표준시료를 사용하여 검출된 스펙트럼으로 학습시키고, 실제 시료를 사용한 스펙트럼을 얻었을 때 정확하게 정성 분석을 수행할 수 있었다.

Table 4는 이때 사용되었던 질적 상관계수를 보여준다.

Table 4. 질적 상관계수

계수	의 미	보 정	비 고
0.0	정상적인 파장값	≤ +0.5 nm 보정 ≤ -0.5 nm 보정 ≤ +1 nm 보정 ≤ -1 nm 보정	CANN 입력
0.1			
0.2			
0.3			
0.4	오른쪽 시프트		
0.5	비정상적인 파장값	잘못된 실험 결과	CANN 입력 못함 (다음 입력값 요구)
0.6			
0.7			
0.8			
0.9			
1.0			

질적 상관계수가 0.4 이하이면 CANN의 입력으로 Accept 되며, 만약 0.5 이상이 되면 CANN의 입력이 되지 못하고, 재 측정을 요구하게 된다.

QCNN의 학습 데이터 파일을 Table 5에 보여준다.

Table 5. QCNN의 학습 데이터

14 10 1 (입력층 뉴런수, 중간층 뉴런수, 출력층 뉴런수)										
11 (입력 패턴 수)										
파 장 값 (단위 : nm * 0.01)										
2.553262	2.553	2.554	2.544	2.562	2.543	2.542	2.541	2.54	2.539	2.538
2.713508	2.714	2.713	2.705	2.723	2.724	2.704	2.725	2.703	2.726	2.702
2.82552	2.826	2.825	2.82	2.832	2.819	2.833	2.818	2.834	2.817	2.835
2.90247	2.902	2.901	2.895	2.911	2.894	2.912	2.893	2.913	2.892	2.914
2.96689	2.967	2.969	2.965	2.973	2.964	2.974	2.963	2.975	2.962	2.976
3.28272	3.282	3.283	3.276	3.287	3.275	3.288	3.274	3.289	3.273	3.29
3.374952	3.374	3.373	3.366	3.38	3.365	3.381	3.364	3.382	3.363	3.383
3.46586	3.465	3.464	3.459	3.469	3.458	3.47	3.457	3.471	3.456	3.472
3.536556	3.537	3.538	3.53	3.544	3.529	3.545	3.528	3.546	3.527	3.547
3.57869	3.578	3.577	3.573	3.583	3.572	3.584	3.571	3.585	3.57	3.586
3.671491	3.671	3.672	3.667	3.674	3.666	3.675	3.665	3.676	3.664	3.677
3.75717	3.757	3.756	3.753	3.759	3.752	3.76	3.751	3.761	3.75	3.762
3.8048	3.805	3.806	3.801	3.809	3.80	3.81	3.799	3.811	3.798	3.812
3.91584	3.915	3.915	3.91	3.921	3.909	3.92	3.908	3.919	3.907	3.918
질 적 상 관 계 수										
0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0

QCNN는 입력층 뉴런수 14개, 중간층 뉴런수 10, 출력층 뉴런수는 1로 구성되어, 0부터 1까지의 질적 상관계수를 출력하도록 설계되어 있다.

3개의 다른 스펙트럼을 입력하였을 때, QCNN의 출력인 각각의 질적 상관 계수들을 Table 6에 보여준다.

Table 6. QCNN의 테스트 결과

테스트 패턴 수 3		
과 장 값 (단위 : nm * 0.01)		
2.553262	2.544	2.541
2.713508	2.705	2.725
2.82552	2.82	2.818
2.90247	2.895	2.893
2.96689	2.965	2.963
3.28272	3.276	3.274
3.374952	3.366	3.364
3.46586	3.459	3.457
3.536556	3.53	3.528
3.57869	3.573	3.571
3.671491	3.667	3.665
3.75717	3.753	3.751
3.8048	3.801	3.799
3.91584	3.91	3.908
질적 상관계수		
0.0	0.3	0.7

정성 분석을 위한 CANN의 학습 데이터들을 Table 7에 보여준다. 입력층 뉴런수는 14개, 중간층 뉴런수는

Table 7. CANN의 학습 데이터

14 15 4 (입력층 뉴런수, 중간층 뉴런수, 출력층 뉴런수)
14 (학습 패턴 수)

과 장 값 (단위 : nm * 0.01)													
2.82552	2.553262	2.713508	3.57869	2.553262	2.713508	2.82552	2.553262	2.553262	2.713508	2.553262	2.553262	2.553262	2.553262
2.90247	3.671491	3.28272	3.8048	2.82552	2.82552	2.90247	2.713508	3.57869	3.28272	2.713508	2.82552	2.713508	2.713508
2.96689	0.01	3.374952	3.91584	2.90247	2.90247	2.96689	3.28272	3.67149	3.374952	2.82552	2.90247	3.28272	2.82552
3.46586	0.01	0.01	0.01	2.96689	2.96689	3.46586	3.374952	3.8048	3.57869	2.90247	2.96689	3.374952	2.90247
3.53655	0.01	0.01	0.01	3.46586	3.28272	3.53655	3.671491	3.91584	3.8048	2.96689	3.46586	3.57869	2.96689
3.75717	0.01	0.01	0.01	3.536556	3.374952	3.57869	0.01	0.01	3.91584	3.28272	3.536556	3.671491	3.28272
0.01	0.01	0.01	0.01	3.671491	3.46586	3.75717	0.01	0.01	0.01	3.374952	3.671491	3.8048	3.374952
0.01	0.01	0.01	0.01	3.75717	3.536556	3.8048	0.01	0.01	0.01	3.46586	3.8048	3.91584	3.46586
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.75717	3.91584	0.01	0.01	0.01	3.536556	3.91584	0.01	3.536556
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.671491	0.01	0.01	3.57869
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.75717	0.01	0.01	3.671491
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.75717
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.8048
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.91584
구 분 기 호													
00001	00010	00011	00100	00101	00110	00111	01000	01001	01010	01011	01100	01101	01110
포 함 된 성분 원 소													
Fe	P	Cu	Cr	P, Fe	Cu, Fe	Cr, Fe	P, Cu	Cr,Fe,P	Fe,Cr,Cu	P,Cu,Fe	P,Fe,Cr	P,Cu,Cr	P,Fe,Cu,Cr

15, 출력층 뉴런수는 4로서 Cd, Fe, Cu, P의 네 가지 성분의 포함 여부를 나타내게 되며, 네 가지 원소들이 가지는 조합이 14인 이유로 학습의 패턴은 14가 된다.

미지의 성분이 포함된 스펙트럼을 입력으로 QCNN 수행 후, CANN의 실행 결과를 바탕으로 성분 원소들이 분석된 자료를 Table 8에 보여 준다.

Table 8. CANN의 테스트 결과

4 (테스트 패턴 수)			
과 장 값			
2.553	2.544	2.544	2.544
2.714	2.705	2.705	3.667
2.826	2.82	3.276	0.001
2.902	2.895	3.366	0.001
2.967	2.965	3.667	0.001
3.282	3.276	0.001	0.001
3.374	3.366	0.001	0.001
3.465	3.459	0.001	0.001
3.537	3.53	0.001	0.001
3.578	3.667	0.001	0.001
3.671	3.753	0.001	0.001
3.757	0.001	0.001	0.001
3.805	0.001	0.001	0.001
3.915	0.001	0.001	0.001
포 함 된 성분 원 소			
P, Cu, Fe, Cr	P, Cu, Fe	P, Cu	P

3.1.2 정량분석의 응용

정량 분석적 응용으로는 음용수 중의 Cd 측정을 위하여 Perkin-Elmer Optima 3000 DV ICP-AES로 음용수 중에 많이 함유된 4 가지 원소(Na, K, Ca, Fe)의 함량을 0.1 mg/L, 1 mg/L, 10 mg/L로 Sigma-Aldrich 표준용액을 사용하여 제조하고, 각각의 농도로 함유된 시료 조합을 만든 후, Cd 10 ppb를 동일하게 첨가하여, 음용수 중 함유량이 많은 4 가지 원소 각각의 농도로 제조된 Matrix 환경에 따른 Cd 10 ppb 스펙트럼의 크기 변화를 측정하였다. 인공신경망은 Cd 10 ppb 스펙트럼 (Fig. 11)의 학습 후에, Matrix가 포함된 시료 조합 (Fig. 12)에서 스펙트럼의 크기 변화에도 불구하고 Cd 10 ppb의 동일한 농도값을 산출할 수 있어, 좀 더 정확한 분석도구로서 정량 분석이 수행됨을 입증하였다.

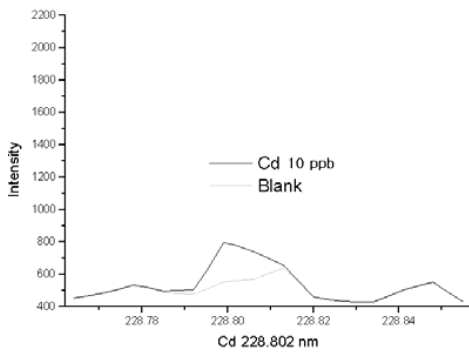


Fig. 11. Blank Spectrum of Cd 10 ppb in Standard Sample

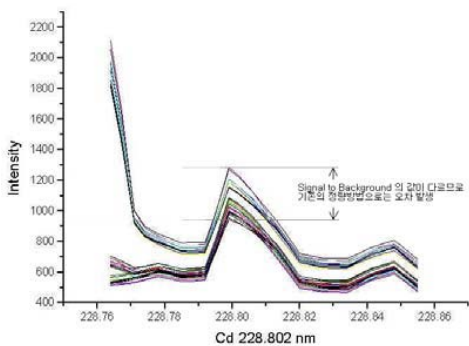


Fig. 12. Real Spectrum of Cd 10 ppb in Various Matrix Sample

정량 분석을 위한 QTNN의 학습 데이터들을 Table 9에 보여준다. 입력층 뉴런수는 27개, 중간층 뉴런수는 15개, 출력층 뉴런수 1 개로 구성되었고, 학습 패턴은 60(출력 1 : 30개 출력 0 : 30개)개로 구성하였다. 출력이 1 이면 Cd 10 ppb 가 포함되어 있는 결과이며, 0 이면 Cd 10 ppb 가 아닌 결과를 나타내도록 구성되었다.

Table 9. QTNN의 학습 데이터

학습 intensity	출력	학습 intensity	출력
19.747	1.0	14.747	0.0
15.803		10.803	
9.556		4.556	
8.563		3.563	
8.050		3.050	
7.790		2.790	
7.465		2.465	
7.464		2.464	
7.500		2.500	
9.358		4.358	
12.081		8.081	
11.641		6.641	
10.787		5.787	
10.005		5.005	
8.951		3.951	
8.051		3.051	
6.845		1.845	
6.708		1.708	
6.552		1.552	
6.519		1.519	
6.479		1.479	
6.778		1.778	
7.176		2.176	
7.393		2.393	
7.650		2.65	
7.111		2.111	
6.425		1.425	

Table 10은 ICP-AES로 측정된 스펙트럼을 학습된 QTNN의 이용하여 실제 음용수 중의 Cd 10 ppb의 존재여부가 분석된 자료이다.

Table 10. QTNN의 테스트 결과

학습 intensity	예상 출력	실제 출력	학습 intensity	예상 출력	실제 출력
5.462			5.524		
5.635			5.705		
5.890			5.984		
5.770			5.889		
5.674			5.793		
5.617			5.697		
5.560			5.601		
6.170			5.850		
7.440			6.413		
7.950			6.689		
8.163			6.907		
7.611			6.973		
7.059			7.040		
6.512	1.0	1.0	6.540	1.0	1.0
5.920			6.028		
5.315			5.660		
5.116			5.376		
5.078			5.173		
5.041			5.138		
5.155			5.104		
5.270			5.231		
5.622			5.358		
6.081			5.693		
6.196			6.120		
5.737			6.229		
5.304			5.806		
5.030			5.408		

3.2 고찰

글로벌방전을 이용한 원자방출 스펙트럼의 분석을 위해 응용된 인공신경망은 P, Cu, Fe, Cr 등의 정성분석 수행, Cd 10 ppb의 정확한 양을 판단할 수 있었다.

McPHERSON 207에 1200 gloves/mm의 회절발을 사용하였을 경우 0.00125nm단위의 파장 증감을 제어할 수 있었다. 또한 본 프로그램은 실험의 재현성을 위해 원자방출 분광계의 실험조건에 영향을 주는 환경에 대한 데이터베이스를 구축하였다. 간단한 보고서 작성을 위한 출력 루틴도 포함되어 있어, 매 실험마다 신속한 리포트가 가능하여 원자방출 분광계의 효율적인 사용을 극대화 할 수 있었다. 인공 신경망을 사용한 스펙트럼 해석에서 정성분석은 원활히 이루어졌지만, 정량 분석을 위해서는 지속적인 연구가 필요하다고 사료된

다. 인공 신경망을 스펙트럼 해석에 도입하여 보다 체계적이고 정확한 분석을 기대할 수 있다. 이러한 인공 신경망의 개발로 국산화에 성공한 원자방출 분광계의 성능을 향상시켜 수입대체는 물론 세계 시장으로 그 응용분야를 넓히려 한다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 농림수산특정연구과제 “농산 물에 함유된 미량유해중금속의 현장 분석기기 연구개발”에 관한 연구의 일부이며, 또한 경남대 1998년 교내 부설연구소 연구비의 지원이 있어 이에 감사하는 바이다.

참고 문헌

1. James D. Ingle and Stanley R. Crouch, "Spectrochemical Analysis", Prentice-Hall, Inc., New jersey, U.S.A., 1988
2. S. C. Lee, J. S. Lee, M. S. Jung, D. H. Ryu, 한국 분석과학회지, **11**(1), 1998
3. S. C. Lee, K. S. Choi, E. H. Son, *J. Kor. Chem. Soc.*, **42**(3), pp. 323-327, (1998)
4. "GPIB 인터페이스의 사용법", 세운출판, 한국, 1996
5. "RS232C 인터페이스의 사용법", 가남사, 한국, 1997
6. S. C. Lee, J. S. Shin, M. R. Kang, *J. Kor. Chem. Soc.*, **39**(5), pp. 390-407, (1995)
7. "신경망 이론과 응용", 하이테크정보, pp. 92, 1992
8. Taiwei Lu and Jeremy Lerner, Proceedings of the IEEE. Vol. 84, No. 6, June 1996
9. Paul E. Keller and Lars J. Kangas and Gary L. Troyer and Sherif Hashem and Richard T. Kouzes, IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol. 42, No. 4, pp. 709-715, August 1995
10. David A. Casasent, Michael A. Sipe, Thomas F. Schatzki, Pamela M. Keagy and Lan Chau Lee, *Lebensm. -Wiss. u. Technol.*, **31**, pp. 122-128, 1998
11. Suzanne Bell, E. Nazarov, Y. F. Wang, J. E. Rodriguez, and G. A. Eiceman, *Anal. Chem.*, **72**, pp. 1192-1198, 2000
12. Jorge F. Magallanes and Cristina Vazquez, *J. Chem. Inf. Compu. Sci.*, **38**, pp. 605-609, 1998

13. Brain Chapman, Brain Chapman Ed., John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1980
14. E. Kenneth Marcus, E. Kenneth Marcus Ed., Plenum Press, U.S.A., 1993
15. Douglas C. Baxter, Wolfgang Frech, "Electrothermal atomic emission spectrometry", *Spectrochimica Acta*, Vol. 50B, No. 8, pp. 655-706, 1995