

판유리 시료에서 동위원소 및 미량원소 분석법

민지숙* · 허상철 · 김재균 · 김은호 · 김동욱 · 정희선

국립과학수사연구소

(2007. 5. 3. 접수. 2007. 6. 7. 승인)

Natural isotopes and trace element analyses in glass samples

Ji-Sook Min*, Sangcheol Heo, Jae-Guin Kim, Eun-ho Kim, Dong-wook Kim and Hee-Sun Chung

National Institute of Scientific Investigation

(Received May 3, 2007; Accepted Jun 7, 2007)

요 약: 유리 같은 미세 증거물은 전이(transfer)의 결과로서 법과학 실험실에 자주 제시되는 증거물의 일종이다. 이들 시료에서 미량 원소 분석의 반복성과 재현성을 검토하였다. 미세 증거물의 유출원을 규명하기 위하여 LA-ICP-MS를 사용하여 분산 분석이 이루어졌다. 짝지음비교가 모든 시료에 대하여 이루어졌고 각 시료는 이동식별을 위하여 총 $[n(n-1)/2]$ (n : 시료의 수) 쌍이 비교 되었다. 이번 실험의 목적은 법과학 시료의 다원소분석에 대한 LA-ICP-MS의 이용 가능성을 검토하는 것이다. 유리의 경우, 2개의 제조 공장으로 부터의 12개 시료를 수집하여 분석에 사용하였다. 유리에서 미량원소 분석용 표준품 NIST 612를 사용하여 31개 원소를 분석하고 분산분석(ANOVA)이 수행되었다. 원소들은 정밀도와 시료간 분산값을 고려 하여 4개의 그룹으로 나뉘어 졌다. 11개의 원소(209Bi, 90Zr, 121Sb, 178Hf, 59Co, 238U, 208Pb, 140Ce, 118Sn, 49Ti, 137Ba)가 선택 되었고 137Ba 만으로 66개의 가능한 pair들 중 6개를 구별($p<0.05$)하지 못하였으나, 49Ti과 137Ba의 두 원소를 사용할 경우 모든 시료들이 구별 가능 한 것으로 나타났다($p<0.05$). 결론적으로 LA-ICP-MS에 의한 다원소 분석은 법과학 시료의 이동 식별에 잠재력있는 분석기법이라 하겠다.

Abstract: Glass is frequently encountered as types of materials that are submitted to forensic science laboratories as a result of trace evidence transfers. The repeatability and the reproducibility of trace element analysis were presented. An analysis of variance (ANOVA) was performed on laser ablation inductively coupled plasma spectrometric analyses of the fragments to identify the source. Pairwise comparisons were completed for all samples. In a pairwise comparison, each sample was compared to each other for a possible $[n(n-1)/2]$ (n : numbers of the samples) total comparison to associate/discriminate samples using Tukey's HSD method. The aim of this study was to determine the utility of LA-ICP-MS for multi-element analysis of forensic samples. The 12 glass fragments from two manufacturers were collected and analyzed to identify the source. An analysis of variance (ANOVA) was performed on 31 elements in NIST 612 Trace elements in Glass. Elements were classified into four categories defined by the combination of precision and variation of inter-samples. We selected

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-2600-4955 Fax : +82-(0)2-2600-4959

E-mail: minjisook@naver.com

11 elements, 209Bi, 90Zr, 121Sb, 178Hf, 59Co, 238U, 208Pb, 140Ce, 118Sn, 49Ti and 137Ba. 6 pairs out of 66 possible pairs were not distinguished when compared by 137Ba ($p < 0.05$). However, all samples were distinguished using both 49Ti and 137Ba ($p < 0.05$). In conclusion, multi-elemental analysis with LA-ICP-MS is a potential technique for the discrimination of forensic samples.

Key words : laser ablation. ICP-MS, forensic samples, glass

1. 서 론

법과학에서 주된 작업은 가짜 상품, 환경 사건 및 범죄현장에서의 물리적 증거를 비교 분석하여 사건과의 관련성 및 특성 등을 찾아내는 것이다. 이미 만들어진 어떤 제품이 동물과 사람이 가지고 있는 “유전자”처럼 그 자신의 고유한 코드를 가지고 있다면 법과학적으로 매우 유용할 것이다. 법과학에서 이것은 이상적인 것으로 가능만 하다면 차량 폭발물, 총알, 테이프, 유리 파편과 같은 모든 품목, 모든 물건을 확인할 수도 있고 매우 적은 흔적량 일지라도 구별이 가능할 것이다.

그러나 제품 생산의 품질관리 측면에서 제조자는 모든 특징이 동일한 제품을 생산하려고 노력할 것이며 원하는 성질을 갖도록 하기 위하여 어떤 화학 성분은 필수적이다. 좋은 예로 우리가 있는데, 세계 각지의 생산자들은 특정 목적에 적합한 광학 성질을 갖는 유리를 만들려 노력하고 있다. 이것은 한 대륙에서 만든 어떤 유리의 굴절률이 다른 대륙에서 만든 같은 종류의 유리의 굴절률과 매우 유사하게 될 것이라는 것을 의미한다. 그럼에도 불구하고 법과학자에게 다행인 것은 화학적인 주성분이 특정 제품의 성질을 결정하게 되며, 생산과정이나 운반과정의 오염물질이나 원료물질에서 화학적 부성분의 작은 흔적량이 법과학자들이 찾고자 원하는 “유전자” 추적자가 될 수 있다는 점이다.¹

이와 같은 물질의 법과학적 검사에 있어 2개의 주요한 질문이 있는데, 구별과 분류가 바로 그것이다. 구별(discrimination)은 일반적으로 동일성여부와 관련하여 2가지 물체 즉, 특정 범죄행위와 관련된 것으로 알려진 물체와 공통의 기원을 가지고 있는지 알기 위하여 조사 대상과 관련되거나 조사대상으로부터 회수된 물체의 비교를 기술하는데 사용된다. 분류(classification)의 문제는 특정한 물체가 여러 개의 정의된 분류 중 어느 것에 위치할 것인지를 결정하는 것이다. 예를 들어, 금속 조각은 그것이 만들어진 철의 형태와

관련하여 분류될 수 있다. 이와 같은 구별과 분류의 두가지 문제는 분석의 과정을 거쳐 법정의 판결에 영향을 주게 된다. 이때 분석화학은 물질들 간의 유사성의 정도를 구성요소, 양이온, 음이온, 작용기, 구조 등의 확인으로 나타낼 수 있고 두 물질이 일치 한다면 화학적으로 같은 물질이라고 결론 내릴 수도 있다. 그러나 화학적으로 같은 물질이라도 다른 근원으로부터 올수 있지 않은가에 대한 질문에 언제나 변론을 해야만 한다.

흔적 원소와 자연적 동위원소 양상이 화학적 지문으로서 이런 과정에서 도움이 될 수 있다. 측정기기의 새로운 발전으로 작고 값진 물체에 대한 비파괴적인 동위원소와 흔적원소 분석을 반복적으로 가능하게 되었다. 한 시료를 화학적으로 묘사하기 위하여 주(major), 부(minor), 흔적(trace) 원소로 서로 다른 분석 기법에 의해서 특성화할 수 있는데, 어떤 경우에는 시료의 동위원소적인 조성이나 같은 흔적원소로 법과학자들은 다른 출처의 시료들을 구별하는 것이 가능하다. 최근 몇 년 동안 수많은 기법들이 확립되어 법과학 실험실에서 사용되고 있다. 가장 주로 사용되는 분석법 중 레이저 어블레이션 유도결합플라즈마 질량분석법(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)이 있다. 이는 ICP-MS의 우수한 분석능력에 비파괴에 가까운 레이저 어블레이션의 힘이 더해져 최근 법과학 분야에서 매우 강력한 분석기법으로 주목 받고 있다.²

이에 본 연구는 모든 공산품의 제조과정, 제조 환경, 사용원료 등에 따라 미량으로 존재하는 흔적원소들에 의한 독특하게 구별되는 화학적 지문의 형태를 이용한 범죄수사기법의 확립을 목적으로 실험을 실시하고자 한다. 특히, 법과학적 시료중 유리시료는 현장에서 또는 피의자, 피해자의 의복 신발 등에 가장 잘 남겨지는 시료로 법과학 실험실에서 가장 자주 만나게 되는 시료 중의 하나이다. 서로 다른 제품으로 제품의 형태에서는 육안으로 식별 할 수 있는 시료라도 형태가 매우 작은 법과학적 증거물의 경우 육안으로의 식

별이 매우 어려우며 주성분이 유사하여 동일성 여부 실험 또한 어려운 실정이다. 뿐만 아니라 우리나라의 경우 제조 회사의 수가 적어 그 구분은 더욱 어렵다. 그러므로 우리나라 제품으로 판유리 12종에 대한 미량원소들에 의한 화학적 지문을 검토하여 회사간 구별, 같은 회사내의 같은 종류이나 두께만이 다른 경우의 구별 가능성 및 같은 회사의 기타 유리 시료와의 구분 가능성 등을 검토 하여 이에 대한 통계적 결과를 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본실험에서 사용된 유리는 금강(주) 유리 중 투명 5 mm(KT5)와 그린 5 mm(KG5)를 시료로 사용하였으며, 한글라스(주)의 제품으로는 투명 3 mm(HT3), 5 mm(HT5), 6 mm(HT6), 8 mm(HT8)와 그린 5 mm(HG5), 8 mm(HG8), 미스트 3 mm(HM3), 5 mm(HM5), 블루 5 mm(HB5), 새완자 3 mm(HS3)를 시료로 사용하였다.

2.2. 분석조건

분석 장비로는 LA-ICP-MS를 사용하였는데 New Wave Research UP 213 nm Nd YAG laser와 Thermo X Series ICP-MS이며, 이는 Xi interface, 1.5 mm ID injector tube standard quartz torch, PlasmaScreen Plus option과 Laser Ablation system의 ablation chamber를 통과하는 헬륨의 additional mass flow controller를 포함하고 있다.

분석 조건은 문헌들을 참고로 설정 하였으며,^{3,6} LA-ICP-MS System의 Tuning and Optimising은 NIST 612 glass를 사용하여 실시하였고 조건은 Table 1에 표시 하였다.^{3,6}

유리시료들은 fully quantitative multi-element analysis에 의하여 gas blank와 인증된 유리 표준품인 NIST 612 certified glass standard와 함께 Tables 2의 조건에서 분석되었다.

또한, 시료들은 27Al, 39K, 44Ca, 49Ti, 55Mn, 56Fe, 59Co, 85Rb, 88Sr, 90Zr, 118Sn, 120Sn, 121Sb, 137Ba, 139La, 140Ce, 141Pr, 146Nd, 147Sm, 153Eu, 157Gd, 162Dy, 165Ho, 166Er, 178Hf, 205Tl, 208Pb, 209Bi, 232Th와 238U의 원소들에 대하여 Plasma Lab 'Peak Jump' data acquisition mode로 분석되었다. 그러나 90Zr, 118Sn, 120Sn, 121Sb, 141Pr, 165Ho,

Table 1. LA-ICP-MS tuning condition using NIST 612

Laser parameters	
Ablation mode	Aperture imaged
Laser patten	Line raster
Spot size	120 μm
Frequency	20 Hz
Output	100%
Scan Speed	5 μm/second
X Series plasma conditions	
RF Power	1400W
Nebulizer Gas Flow	0.75 L/min
Auxiliary Gas Flow	0.8 L/min
Cool Gas Flow	13.0 L/min
Additional Gas (He via laser ablation sample sell)	450 mL/min
Plasmalab data acquisition parameters	
Data acquisition mode	Laser Continuous Mode
Analyte dwell times	20 ms
'Peak Jump' time per main run	60 seconds
Number of main runs per sample	5

Table 2. LA-ICP-MS parameters for samples and reference material (NIST 612)

Laser parameters	
Ablation mode	Aperture imaged
Laser patten	Line raster
Spot size	160 μm
Frequency	10Hz
Output	100%
Scan Speed	10 μm/second
X Series plasma conditions	
RF Power	1400W
Nebulizer Gas Flow	0.75 L/min
Auxiliary Gas Flow	0.8 L/min
Cool Gas Flow	13.0 L/min
Additional Gas (He via laser ablation sample sell)	450 mL/min
Plasmalab data acquisition parameters	
Data acquisition mode	Laser Continuous Mode
Analyte dwell times	20 ms
Survey Scan time	28 seconds(optional)
'Peak Jump' time per main run	60 seconds
Number of main runs per sample	3

178Hf, 209Bi 같은 원소들은 NIST 612 glass standard에 인증된 농도가 없기 때문에 fully quantitative

calibrations에서 유도된 mass response curve를 사용하여 ‘Semi-Quantitative’ mode로 분석하였다.

3. 결 과

ICP-MS의 단기간의 안정성을 NIST 612 glass로 검토하였다. NIST 612 glass와 gas blank의 raw integrated counts per second(ICPS) data가 Table 3과 4에 나타내었다.

12개 유리시료에 대한 31개의 원소의 정량 시험 데이터를 Table 5에 정리하였다. 시료별로 약간의 차이가 있지만 44Ca, 27Al, 39K, 56Fe, 118Sn, 120Sn은 주성분 원소로 분류할 수 있으며, 59Co, 153Eu, 165Ho, 205Tl, 208Bi는 31개 원소 중에서 미량으로 포함되어 있음을 알 수 있다.

Table 6에 각각의 유리 시료내에서 원소별 함량 측정의 반복에 대한 편차와 12개의 유리 시료에서 유리 시료 간 원소별 함량의 편차를 상대표준편차 값으로 나타내었다. 한 개의 시료 내에서 함량 측정의 반복성은 시료내 상대표준편차로 나타나며 상대표준편차가 적다는 것은 함량 측정값이 측정에 따라 변하는 정도가 적다는 것을 의미하는 것으로서 원소 함량 차이가 크지 않은 인접 유리시료 간의 구별을 용이하게 한다. 유리시료간의 원소별 함량 편차가 크다는 것은 원소

의 함량이 넓은 범위에 흩어져 있다고 말 할 수 있는 통계값이 되며 유리시료가 함량에 있어서 겹쳐져 있을 가능성이 줄어들게 되므로 유리시료를 구분하는데 있어 유용한 자료가 된다. 209Bi가 가장 재현성이 좋은 결과를 보였으며 232Th과 55Mn은 상대적으로 측정할 때마다 흔들리는 값을 보여주고 있다. 한편, 유리시료간 편차가 가장 큰 원소는 59Co로서 263%의 상대표준편차를 보이고 있으며 27Al은 17%로 유리시료 간에 함량에 있어서 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

총 31개의 원소에 대하여 측정반복성과 시료 간 분포 양태를 고려하여 Table 7과 같은 구분을 하였으며 이중 측정반복성이 좋고(rsd<4%) 시료간 분포 범위가 큰(rsd>50%) 원소집단에 속하는 원소인 49Ti, 59Co, 90Zr, 118Sn, 121Sb, 137Ba, 140Ce, 178Hf, 208Pb, 209Bi, 238U 등 11개를 택하여 통계적 분석을 진행하였다.

Fig. 1은 위에서 선택한 11개의 원소 함량을 동일 시료에서 4회 측정했을 때의 값을 도시한 것이다. 여기서 11개의 원소가 100%가 되도록 각 시료의 구성 비율을 조절하였다. 3개의 유리시료에 대하여 도시한 것을 보면 측정에 따라서 각 원소의 함량이 일정하게 유지되는 것을 시각적으로 확인할 수 있다. Fig. 2는 모든 12개의 유리시료에서 11개 원소의 함량을 도시한 그래프인데, 유리시료의 제조회사(K, H)와 유리의

Table 3. NIST 612 Glass Standard data

RUN	11B	47Ti	55Mn	65Cu	85Rb	138Ba	139La	153Eu	238U
1	73358	17630	430765	58375	413068	867515	692066	776155	3183792
2	70722	18955	452484	60749	431444	910576	745943	836864	3335206
3	66923	18513	436366	57645	407408	919762	741220	829315	3197567
4	65227	18642	438471	57376	405059	934893	756706	846823	3191186
5	66629	18394	432719	56717	396540	896819	754026	840713	3157729
mean	68572	18427	438161	58712	410704	905913	737992	825974	3213096
RSD(%)	4.9	2.7	2	2.7	3.2	2.8	3.6	3.5	2.2

Table 4. Gas Blank data

RUN	11B	47Ti	55Mn	65Cu	85Rb	138Ba	139La	153Eu	238U
1	1098	1051	775	472	75	20	18	3	0
2	1113	1067	726	516	74	24	22	5	0
3	1103	1037	705	496	67	29	17	7	1
4	1126	1052	744	494	76	31	19	10	0
5	1108	1071	756	487	71	24	25	5	0
mean	1110	1056	741	493	73	26	20	6	0
RSD(%)	1	1.3	3.7	3.2	4.7	17.1	16.5	44.8	223.6

Table 5. Elemental contents of 12 glass samples (ug/g)

	KG5	HG5	HT3	HM5	HT6	HT8	KT5	HB5	HS3	HG8	HM3	HT5
27Al	3553.0	3974.6	3333.5	3158.2	3340.2	3240.6	3624.3	2810.8	4403.2	2977.1	3668.3	4907.1
39K	1401.0	2578.9	1095.4	1157.0	1739.9	2237.2	1955.9	1543.6	1744.8	1715.8	1196.8	3404.6
44Ca	44660	47600	43548	45582	39175	36719	41540	33816	66499	32601	52978	58593
49Ti	164.7	108.9	364.2	82.4	164.1	127.5	132.0	81.3	105.4	80.9	80.0	189.8
55Mn	38.9	13.4	73.3	23.0	23.3	29.3	31.4	12.9	44.5	15.8	32.0	52.1
56Fe	2048.0	2275.6	408.0	403.4	457.5	506.6	397.9	1661.5	530.2	1361.1	393.8	631.3
59Co	3.7	2.2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	22.1	0.00	0.8	0.00	0.06
85Rb	5.3	7.1	4.6	2.9	5.0	7.3	5.4	4.4	5.5	4.9	4.1	9.3
88Sr	32.9	46.7	28.9	31.8	38.8	28.8	38.7	28.2	42.2	29.6	33.2	57.3
90Zr	35.2	13.8	31.4	60.8	16.7	12.8	19.6	19.9	59.3	11.0	54.0	26.9
118Sn	188.7	6320.8	3175.2	13.0	3611.3	2781.2	2858.9	68.5	11.4	4194.8	8.6	54.8
120Sn	187.5	6310.2	3157.8	12.9	3582.5	2775.2	2838.7	82.3	11.5	4182.2	8.6	55.3
121Sb	1.0	0.5	0.4	0.7	0.4	0.4	0.3	0.1	0.5	0.2	0.4	0.3
137Ba	40.1	129.9	43.0	16.9	88.8	85.9	97.4	71.2	47.5	80.9	53.4	143.1
139La	3.6	1.0	2.6	2.4	1.3	1.2	1.4	1.2	3.4	1.2	2.8	1.9
140Ce	5.6	1.5	4.0	3.6	2.3	1.8	2.2	1.8	5.6	1.7	4.0	3.4
141Pr	0.9	0.3	0.7	0.6	0.4	0.3	0.4	0.3	0.9	0.3	0.7	0.6
146Nd	2.7	0.8	2.2	1.8	1.1	0.9	1.3	0.9	2.9	0.9	2.3	1.7
147Sm	0.5	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.3	0.2	0.6	0.2	0.5	0.4
153Eu	0.10	0.05	0.09	0.07	0.06	0.08	0.06	0.04	0.1	0.04	0.09	0.09
157Gd	0.4	0.1	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.4	0.3
162Dy	0.3	0.1	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.4	0.3
165Ho	0.1	0.03	0.09	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.09	0.04	0.08	0.07
166Er	0.22	0.09	0.29	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2
178Hf	1.4	0.6	1.2	2.2	0.7	0.5	0.8	0.8	2.2	0.5	2.1	1.1
205Tl	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.05	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01
208Pb	0.5	0.6	1.2	1.7	0.7	1.0	0.7	0.4	2.6	0.3	1.9	1.3
208Bi	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.05	0.01	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01
232Th	1.6	0.8	0.9	0.8	0.4	1.9	0.5	0.5	1.1	0.7	0.9	0.6
238U	0.2	0.1	0.3	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.1	0.5	0.

Table 6. Intra & inter precision data of 12 glass samples

Sample	RSD(Intra) %	RSD(Inter) %	Sample	RSD(Intra) %	RSD(Inter) %
27Al	4.3	17	141Pr	3.4	45
39K	2.2	37	146Nd	3.3	45
44Ca	3.6	22	147Sm	3.4	43
49Ti	3.6	57	153Eu	3.2	31
55Mn	12.3	54	157Gd	3.9	41
56Fe	9.4	77	162Dy	3.4	35
59Co	2.8	263	165Ho	3.7	33
85Rb	1.9	31	166Er	3.5	33
88Sr	4.7	24	178Hf	3.6	58
90Zr	3.5	61	205Ti	6.1	74
118Sn	1.8	111	208Pb	1.0	65
120Sn	8.0	111	209Bi	0.7	74
121Sb	3.6	54	232Th	22.1	52
137Ba	3.0	50	238U	1.5	67
140Ce	2.7	50			

*RSD(intra) stands for the relative standard deviation(rsd) of 4 replicate measurements and RSD(inter) for rsd of the elemental content average of 12 glass samples.

Table 7. Classification of elemental concentration measurements into intra-and inter-precision categories

Inter precision (12 glass sample)	intra precision (NIST 612 glass standard)	
	RSD < 4%	RSD > 4%
RSD > 50%	49Ti, 59Co, 90Zr, 118Sn, 121Sb, 137Ba, 140Ce, 178Hf, 208Pb, 209Bi, 238U	55Mn, 56Fe, 120Sn 205Ti, 232Th
RSD < 50%	39K, 44Ca, 85Rb 141Pr, 146Nd, 147Sm 153Eu, 157Gd, 162Dy 165Ho, 166Er	27Al, 88Sr, 139La

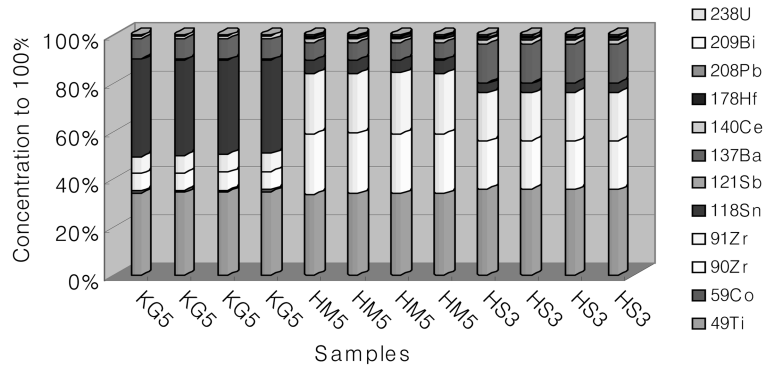


Fig. 1. Comparison between 4 replicate measurements of 3 different glasses.

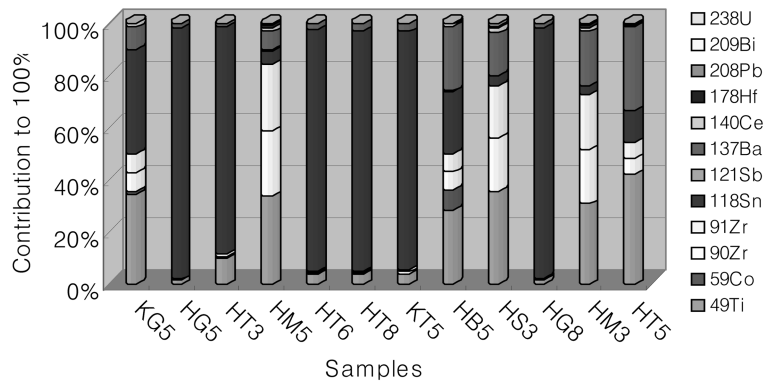


Fig. 2. Element-ratio plots for comparison of the individual glasses.

겉보기 색깔(G, T, M, B, S) 및 유리의 두께(3, 5, 8)에 따라서 그래프상에서 시각적으로 구분이 되는 것을 볼 수 있다.

하지만 이러한 시각적 구분은 판별의 기준이 정해져 있지 않고 함량의 상대적 비율이 큰 원소에 의해 그래프가 유사해지기 때문에 구별력이 떨어질 수 있는 문제점이 있다. 따라서 통계적 분석이 필요하게 된다. 통계분석에서 시험 결과가 유의한 차이가 있는지를 구분 하는데는 주로 분산분석(ANOVA)이 이용된다. 분

산분석표에서 F통계량의 유의확률이 유의수준(일반적으로 0.05 사용)보다 작으면 귀무가설을 기각하고, 대립가설인 ‘적어도 하나의 평균은 다른 것과 다르다’를 채택하게 된다. 하지만 분산분석은 여러개의 요인 중에 하나만 의미있게 구분이 가더라도 의미있는 차이가 있다고 판단을 하기 때문에 실제 어느 것이 차이가 있는지를 알기 위해서는 사후 분석이 요구된다. 이때 유의한 차이를 갖는 집단이 어느 것인가를 알기 위해서는 사후분석인 다중비교(multiple comparison)가 필요

하며 이 중 Tukey's honestly significant difference test (HSD)가 상당히 엄격한 잣대를 가지고 짝지어진 비교를 할 수 있는 것으로 알려져 있어, 본 연구에서는 이 방법을 통하여 유리 시료 12개를 2개씩 쌍으로 하여 총 66개의 쌍에 대해 위에서 정한 11개의 원소별로 HSD를 시행하였다. HSD는 다음과 같이 정의된다.

Tukey's honestly significant difference test(HSD)

$$|Avg(1)-Avg(2)| \geq (SD \text{ of Avg}) \times Q(\alpha, P, df)$$

여기서, Avg = 원소농도의 측정값의 평균, SD of Avg = n 측정값 평균의 표준편차, Q(alpha, P, df) = 표준편차를 추정하기 위해 사용된 자유도 df와 P 평균들에 대한 알

파백분위수에서 스튜던트화 범위 분포의 임계값, df = 표준편차 추정치에 사용된 자유도 이다.

HSD를 통해 구별이 가능한 시료 쌍의 수와 비율을 Table 8에 나타내었다. 또한 209Bi에 나머지 원소들을 한 개씩 합해 가면서 구별력이 점진적으로 증가하여 118Sn까지 합했을 경우 66개의 쌍이 모두 서로 간에 구별이 가능하다는 것도 일례로 나타내었다. 이렇게 원소의 수가 증가하면서 구별력이 향상되는 것은 한 원소에서 구별이 되지 않는 시료 쌍이 다른 원소에서 구별이 되는 경우가 있고 그 결과 두 개의 원소를 조합하는 경우 구별되지 않던 쌍이 사라지기 때문이다.

여기서 209Bi에서 시작하여 원소를 첨가하면서 66개의 쌍이 모두 구분되는 예를 보인 것과 마찬가지로

Table 8. Relative discrimination capabilities determined by pair-wise comparison of 12 glass samples (66 comparison) using Tukey's HSD test

	Distinguished pairs	Discriminating power %	Cumulative distinguished pairs	Cumulative Discriminating power %
209Bi	24	36	24	36
90Zr	34	52	42	64
121Sb	35	53	52	79
178Hf	35	53	53	80
59Co	38	58	59	89
238U	39	59	62	94
208Pb	43	65	64	97
140Ce	44	67	64	97
118Sn	50	76	66	100
49Ti	51	77	66	100
137Ba	60	91	66	100
Total	66	100	66	100

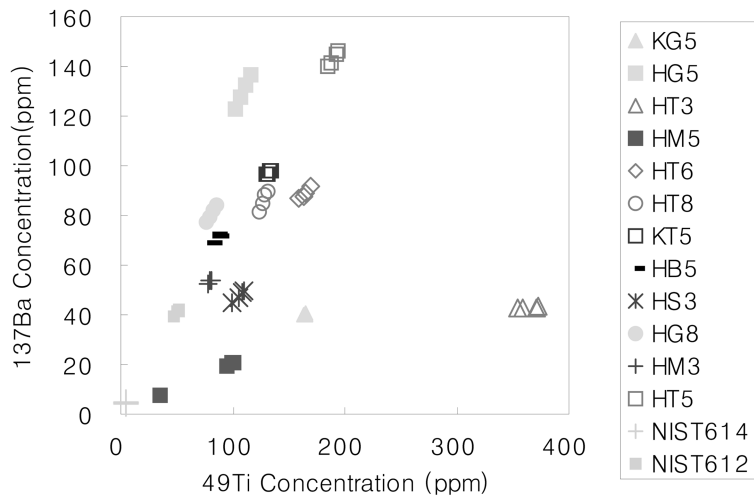


Fig. 3. Element-ratio plots for comparison of the individual glasses.

11개 원소 각각에서 시작하는 경우 100% 구별력을 가지는 쌍이 상당히 많이 나올 것으로 예상된다. 하지만 원소의 조합이 너무 많아 그 조합들을 찾아내는 것은 난해한 일이기 때문에 일단 구별력이 뛰어난 원소부터 시작하여 가능한 작은 수의 원소 조합으로 100% 구별력을 가지는 조합을 택했는데 그 조합이 49Ti과 137Ba 조합이었다. 이러한 결과로부터 49Ti과 137Ba을 x축, y축으로 하여 각 각의 유리 시료들을 xy평면에 나타낼 수 있으며 Fig. 3에 나타내었다. 같은 종류의 유리인 그린(KG5, HG5, HG8)의 경우 회사가 다른 유리의 구별도 가능하였지만 같은 회사 제품으로 두께만 다른 유리 시료의 경우도 구별이 가능하였다. 뿐만 아니라 많이 사용되는 무색의 투명 유리의 경우(HT3, HT5, HT6, HT8 과 KT5) 두께가 다른 시료부터 제품이 생산 공장까지의 구분이 가능하였다. Fig. 3의 그림에서 시료들은 각 각의 측정반복성을 가지면서 다른 시료들과 확연하게 구분되는 모습으로 평면에 도시가 되고 있음을 볼 수 있다. 따라서 안정된 DB가 구축이 된다면 미지의 유리시료를 LA-ICP-MS로 분석하여 49Ti과 137Ba의 농도를 알아낸다면 이 유리시료가 어느 유리시료에 해당되는지 구분이 가능할 것으로 보인다.

4. 결론 및 토의

물질의 미량 원소와 자연적 동위원소의 양상이 법 과학 분야에서 화학적 지문으로서 사용이 가능한지 여부를 검토하기 위한 예비적 실험으로서 유리 시료를 선정하여 LA-ICP-MS 방법으로 분석하고 그 결과를 검토 하였다. 사건 현장에 자주 잔류되며 단서를 제공하는 유리시료는 QC의 발전과 더불어 시료간 구분이 어려웠다. 그러므로 제조과정에서 들어가는 미량의 다 원소들을 분석하여 얻어진 화학적 지문을 바탕으로 유리의 이동식별에 적용하였다. 얻어진 분석결과는 SPSS 통계 프로그램을 이용하여 ANOVA와 tukey' test를 시행하였다. ANOVA를 거치면서 inter-, intra-variation에 따라 4그룹으로 나누고 precision이 좋고 시료간 분산의 폭이 큰 원소들을 골랐다. 선택된 11개

원소들에 대하여 tukey' test가 진행 되었다. 그 결과,

1. 12개의 유리 시료에서 2원소(137Ba, 49Ti)만으로 12가지 유리가 100% 구별이 가능하였다(p value \leq 0.05).

2. 유리시료는 ANOVA 처리 후 11개 원소들이 선 발 되었는데 이때 사용한 intra-variation, inter-variation 결과의 RSD가 유리; 4% 이하, 50% 이상을 기준으로 선정 하였는데 각 제품들에 대한 DB화가 체계적으로 이루어 진다면 미량의 다원소 분석에 의하여 증거물에 대한 많은 정보를 얻을 수 있을 것이다.

이상의 시험결과, 앞으로 좀더 많은 종류와 많은 수의 시료에 대한 분석 시도와 이에 따른 PCA(Principle Component Analysis), 요인분석(Factor Analysis), 판별 분석(Discriminant Analysis) 등 여러 가지 통계 방법 들도 시도되어야 할 것으로 사료되며 패턴인식소프트 웨어 등도 고려 해 봐야 할 것이다.

참고문헌

1. NITECRIME WORKSHOP Natural Isotopes in Criminalistics and Environmental Forensics, 3rd European Academy of Forensic Science Conference, Istanbul, Turkey, 2003.
2. R. Watling, *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 917-926 (1998); A. Zurhaar, L. Mullings, *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 611-617 (1990).
3. Andria L. Hobbs, Jose R. Almirall, *Anal. Bioanal. Chem.* **376**, 1265-1271 (2003), R. J. Watling, B. F. Lynch, D. Herring, *J. Anal. At. Spectro.* **12**, 195-203 (1997).
4. D. Guther, S.E. Jackson, and H.P. Longrich, *Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 381-409 (1999).
5. Douglas C. Duckworth, Charles K. Bayne, Shelby J. Morton, Jose Almirall, *J. Anal. At. Spectro.* **15**, 821-828 (2000).
6. T. Tatiana, M. Shirly, R. Jose, *Almirall, Anal. Bioanal. Chem.* **376**, 1255-1264 (2003).