

철제유물의 수용성 염소이온 측정방법에 대한 안정성 평가

이재성 | 박형호 | 유재은¹
국립문화재연구소 복원기술연구실

Stability Evaluation on Measuring Water-soluble Chloride Anions from Iron Artifacts

Jae Sung Lee | Hyung Ho Park | Jae Eun Yu¹

Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 305-380, Korea

¹Corresponding Author: yje62@hotmail.com, +82-42-860-9341

초록 철제유물에서 용출된 수용성 염소이온의 농도를 측정하는 가장 이상적인 방법은 탈염처리 용액을 이온크로마토그래피(Ion Chromatography)로 분석하는 것이지만 대부분의 문화재 관련기관에서는 예산이나 전문인력 부족 등의 이유로 사용하지 못하고 염소이온농도 측정기(Cl meter)를 주로 사용하고 있다. 본 연구는 철제유물의 탈염처리 용액에 대한 염소이온농도 측정기의 Cl⁻ 이온 농도 측정결과와 이온크로마토그래피의 측정결과를 교차 검증하여 상호 기간의 신뢰성과 안정성을 평가하고자 한다. 분석결과 초순수는 염소이온농도 측정기의 전극에 잔류하는 수용성 염소이온의 영향으로 미량의 염소이온이 검출되었고, Sodium sesquicarbonate 시약 성분에 미량으로 존재하는 수용성 염소이온이 검출되었다. 탈염처리한 수용액은 탈염 1차에서 가장 많은 염소이온이 측정되었으며, 탈염 2차부터 탈염 4차까지는 소폭 감소하다가 초순수를 이용하는 탈알칼리 단계에서부터 다시 감소하는 경향을 보였다. 염소이온농도 측정기마다 측정횟수에 따른 편차를 보였으며, 탈염용액 내에 염소이온 농도가 높을수록 편차는 심해졌다. 하지만 염소이온 농도가 낮을 경우 편차가 적어 철제유물의 염소이온농도를 측정하기 위한 측정기기로 안정된 결과를 보였다. 전기전도도 측정법은 알칼리 용액의 전기전도도가 높게 나타남에 따라 Cl⁻ 이온의 함량을 예측하기에는 부적합한 것으로 판단된다.

중심어: 철제유물, 염소이온, 이온크로마토그래피, 염소이온농도 측정기, 탈염

ABSTRACT The most ideal method to measure the water-soluble Cl⁻ ion eluted from iron artifacts is conducting the analysis on desalting solution by Ion Chromatography. But most institutes related to cultural heritages use Cl meter by reason of lack of budget and experts. This study evaluated reliability and stability between Cl meter and Ion Chromatography by doing cross-validation with results from two methods to detect Cl⁻ ion of desalting solution. From D.I water, extremely small quantities of Cl⁻ ion was detected by the influence of remaining water-soluble Cl⁻ ion at the electrode of Cl meter and water-soluble Cl⁻ which remains in Sodium sesquicarbonate, components of reagent was detected as well. The first desalting solution had the most Cl⁻ ions, Cl⁻ ion slightly decreased from the second to the fourth desalting solution and tend to decrease again at the stage of dealkalified in D.I water. Each Cl meter has the standard deviation according to the measured numbers and the higher concentration of Cl⁻ ion the desalting solution has, the wider the deviation is. But when the concentration of Cl⁻ ion is low, it was stable to use Cl meter to detect the concentration of Cl⁻ ion from iron artifacts

because there is the small deviation, It is thought that conductivity meter method is not suitable for measuring Cl^- ion, because the electrical conductivity of alkaline solution is too high to measure Cl^- ion.

Key Words: Iron artifacts, Cl^- ion, Ion Chromatography, Cl meter, Desalting

1. 서 론

고대에 제작된 철제유물이 매장된 상태로 오랜시간 경과하면 초기에는 급속한 부식이 진행되다가 일정기간이 경과하면서 환경과 평형 상태를 유지하여 부식 속도가 늦춰진다. 하지만 발굴로 출토되는 순간 급격한 환경변화로 인해 부식이 다시 진행되며, 이때 철기 내부에 있는 염소이온에 의해 부식이 촉진된다. 따라서 철제유물의 손상 원인인 수용성 염소이온을 제거하는 것은 철제유물 보존처리에 있어서 가장 중요한 과정이다. 철제유물에서 용출된 수용성 염소이온의 농도를 측정하는 가장 이상적인 방법은 탈염처리 용액을 이온크로마토그래피(Ion Chromatography)로 분석하는 방법이지만 대부분의 문화재 관련기관에서는 예산이나 전문인력 부족 등의 이유로 사용하지 못하고 있다. 대신 저가의 염소이온농도 측정기(Cl meter)로 수용성 염소이온의 농도를 측정하고 있다. 이 기기는 사용이 간편하고 휴대성이 용이하며, 측정 결과를 바로 확인할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 측정된 결과의 표준편차가 심하고 주변 환경에 따른 변화의 폭이 커 신뢰성이 매우 낮은 실정이다.

본 연구는 이러한 문제점을 파악하고 철제유물의 탈염처리 용액에 대한 염소이온농도 측정기의 염소이온 농도 측정결과와 이온크로마토그래피의 측정결과를 교차 검증하여 상호 기기간의 신뢰성과 안정성을 평가하는 것이다. 여기서 도출된 실험결과를 통해 염소이온의 정량적인 데이터를 제공하고, 나아가 보존처리에 사용되는 염도측정기의 안정성 및 적용성에 대한 기초자료를 제시하고자 한다.

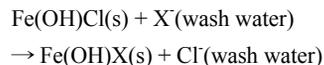
2. 연구배경

갈철광, 자철광 등 광석원료로부터 얻어진 철은 에너지를 방출하려는 힘을 갖고 있어 안정한 상태의 산화물로 되돌아가려는 성질을 가지며 이를 부식현상이라 한다. 일반적으로 출토유물은 매장되어 있을 때 각종 이온의 영향을 받아 산화나 수화작용과 같은 화학적 변화를 일으켜 부식이 발생한다. 매장유물이 파손되지 않고 형태를 유지하는 것은 지하의 매장환경에서 어느 정도 부식이 진행되면 평

형상태로 되어 아주 느린 속도로 부식이 진행되기 때문이다. 그러나 안정된 상태로 있던 유물이 발굴조사로 인하여 갑작스런 환경변화를 맞게 되면 빠른 속도로 부식이 일어나 결국 파손되고 만다^{1,2}.

매장된 환경에서 발굴된 철기유물은 더 이상의 부식을 방지하기 위하여 보존처리를 하게 된다. 철기유물의 경우 부식층에 존재하는 염소이온이 유물의 재부식을 촉진시킬 가능성이 있기 때문에 부식층의 염소이온을 제거하는 것은 매우 중요하다³. 철제유물에 발생된 염화물은 가용성 염으로 소지금속과 부식층 사이 또는 부식물 내부에서 발생되며 이때 부피가 팽창하여 부식층이 박락될 수 있다⁴.

출토유물은 대부분 염화이온이 함유되어 있어 땅 속에 있을 때보다 산소가 많은 공기 중에 노출되면 갑작스런 환경변화로 유물 표면과 내부의 부식인자들이 활발하게 반응하여 발굴 후 빠른 속도로 부식이 진행된다. 이러한 부식의 요인이 되는 염화물이온을 제거하거나 활성을 억제하기 위해 탈염처리를 하여 유물을 안정화시킬 필요가 있다^{1,5}. 즉 탈염처리는 철제유물의 부식을 일으키는 부식인자인 Cl^- 을 비롯한 음이온을 제거하는 과정이다. Cl^- 이온과 같은 부식인자를 제거하기 위하여 알칼리 용액을 이용한 부식인자 용출방법을 실시하며 Cl^- 이온의 용출 반응은 다음과 같다.



X^- 는 부식인자 용출용액의 종류에 따라 OH^- , HCO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} 이온으로 구분되며, 철제유물 내부의 염화물 등 부식인자와 반응하고 Cl^- 은 유물 밖으로 용출된다^{6,7}.

알칼리 용액에 유물을 침적하여 내부의 음이온을 용출시키는데 사용약품과 침적시간, 온도, 횟수 등 탈염조건에 따라 용출량이 달라진다. 탈염방법은 Sodium sesquicarbonate 법, NaOH법, Alkaline sulphate법, LiOH법, 냉온수교체법 등이 있다^{8,9}. 탈염용액의 Cl^- 이온 용출량은 모아법(Mohr)으로 측정하였고 pH를 측정하여 중성인지 확인하였다. 탈염용액의 음이온 용출량을 측정하는 이온크로마토그래피

장비가 없어 모아법으로 측정하였으나 측정자에 따라 오차가 발생하여 정확도가 떨어졌다. 1990년대 중반부터 이온크로마토그래피가 도입되면서 탈염방법에 변화가 생겼다. 이때부터 Cl⁻을 비롯한 음이온 측정이 가능해지면서 탈염기간과 온도, 시간, 탈염용액량 등 정확한 조건 설정이 가능해졌고, 보존처리 과정의 변화도 이루어졌다⁸. 정확한 Cl⁻ 이온 분석은 이온크로마토그래피로 측정이 이루어지거나 예산이나 전문인력 등의 부족을 이유로 일부 문화재관련 기관에서만 이온크로마토그래피를 운영하고 있다. 대신 저가의 염소이온농도 측정기(Cl meter)로 수용성 Cl⁻ 이온의 농도를 측정하고 있지만 측정된 결과의 표준편차가 크고 주변환경에 따른 변화의 폭이 커 신뢰성이 매우 낮은 실정이다.

3. 실험 및 분석 방법

3.1. 실험 방법

경기도박물관에서 수습한 조선시대 묘역 출토 철제관정 3점을 대상으로 탈염처리 실험을 실시하였다. 측정기기 간의 분석 편차를 서로 검증하기 위해서는 동일한 조건으로 실험을 한정시킬 필요성이 제기되었으며, 이를 위해 관정 표면에 고착된 흙과 이물질은 Air-brasive로 제거하고, 관정 3점을 0.1M의 Sodium sesquicarbonate 수용액에 각각 침적시킨 뒤, 121℃에서 100분간 탈염처리하였다. 탈염 방법은 Auto clave(Hirayama DSM-421K, Japan)를 이용하여 Sodium sesquicarbonate법으로 4차까지 탈염처리 한 뒤, 초순수로 4차까지 탈알칼리 하였다. 이온크로마토그래피와 3종의 염소이온농도 측정기로 탈염처리 전 단계의 초순수와 Sodium sesquicarbonate 0.1M 수용액의 염소이온 농도를 각각 분석한 뒤, 철제 관정을 탈염처리한 탈염용액에 앞의 방법과 동일하게 분석하였다.

3.2. 분석 방법

이온크로마토그래피로 측정된 분석 결과를 기준 데이터로 설정하였다. 이온크로마토그래피(Dionex ICS-3000, U.S.A)로 초순수와 Sodium sesquicarbonate 0.1M 수용액을 3회 이상 측정하였으며, 철제 관정에서 용출된 탈염용액은 1회 측정하였다. 탈염용액 내에 포함된 수용성 염소이온의 농도가 10mg/L가 초과할 경우 10배 희석하여 측정하였다. 이온크로마토그래피의 표준용액은 Dionex社의

Seven Anion Standard II(#57590)를 사용하였으며, 검출 가능한 음이온은 F⁻, Br⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, N₂⁻, PO₄³⁻ 이온으로 총 7가지로 음이온 분석(ASRS-1,4mm Suppressor, 50mA, AS4A-SC Column)만 실시하였다.

염소이온농도 측정기는 시중에 판매되는 기기 중 문화재 관련기관에서 많이 사용하는 3종류의 측정기를 선별하였다. 각각의 염소이온농도 측정기로 측정된 분석결과를 상호 비교 검증하는 본 실험이 기기에 대한 평가로 오해할 수 있기 때문에 해당 염소이온농도 측정기를 A, B, C로 표기하여 실험을 진행하였다. 탈염용액의 측정은 상온(22~26℃)에서 이루어졌으며, 측정시간은 기기의 특성에 따라 10~60초 동안 5회 이상 반복 측정하였다. 또한 염소이온농도 측정은 동일한 측정방법으로 동시에 실시하였다. 염소이온농도 측정기의 표준용액은 Denver社의 Chloride Ion Electrode Standard Solution에 첨가제인 Chloride Ion Electrode Ionic Strength Adjuster(5M NaNO₃)을 사용하였다.

탈염용액에 포함된 전체 이온의 함량을 측정하여 Cl⁻ 이온의 함량을 예측하기 위해 전기전도도(Conductivity meter, Thermo scientific Orion 4star, U.S.A) 측정을 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 초순수와 Sodium Sesquicarbonate 수용액의 염소이온 분석 결과

4.1.1. 초순수의 수용성 염소이온 농도

철제유물의 탈염처리 용액 제조에 기본요소가 되는 초순수의 수용성 염소이온을 이온크로마토그래피와 각각 다른 3종의 염소이온농도 측정기로 분석하였다. 초순수의 분석결과를 보여주는 Table 1을 보면 이온크로마토그래피에서는 수용성 염소이온이 검출되지 않았지만 3종의 염소이온농도 측정기로 분석한 결과에서는 0.11~0.52mg/L의 염소이온이 미량으로 검출되었다. 또한 3종의 염소이온농도 측정기로 5회까지 측정하는 동안 적게는 0.02에서 크게는 0.20까지 횡수에 따른 측정값의 편차를 나타내었다(Figure 1).

초순수의 경우 이온크로마토그래피의 분석결과처럼 염소이온이 검출되지 않아야 정상이지만 3종의 염소이온농도 측정기에서는 미량의 염소이온이 검출되었다. 이와 같은 현상은 전극에 잔류하는 수용성 염소이온의 영향에 의한 것으로 추정된다.

Table 1. The analysis results of D.I water by Cl meter and ion chromatography.

Chloride ion analytical instruments	Cl ⁻ ions Concentration of D.I water(mg/L)						Cl meter Error	Mean	Cl meter/IC Error
	1st	2nd	3rd	4th	5th				
Ion Chromatography	0.00	-	-	-	-	-	-	0.00	-
'A' Cl meter	0.52	0.47	0.45	0.43	0.44	0.09	0.46	-0.46	
'B' Cl meter	0.31	0.18	0.15	0.11	0.11	0.20	0.17	-0.17	
'C' Cl meter	0.21	0.21	0.21	0.20	0.22	0.02	0.21	-0.21	

Table 2. The analysis results of sodium sesquicarbonate by Cl meter and ion chromatography.

Chloride ion analytical instruments	Cl ⁻ ions Concentration of sodium sesquicarbonate 0.1M(mg/L)						Cl meter Error	Mean	Cl meter/IC Error
	1st	2nd	3rd	4th	5th				
Ion Chromatography	1.49	-	-	-	-	-	-	1.49	-
'A' Cl meter	1.90	1.79	1.72	1.90	1.90	0.18	1.84	-0.35	
'B' Cl meter	0.42	0.31	0.29	0.34	0.32	0.12	0.33	1.16	
'C' Cl meter	1.16	1.07	1.07	1.03	1.02	0.14	1.07	0.42	

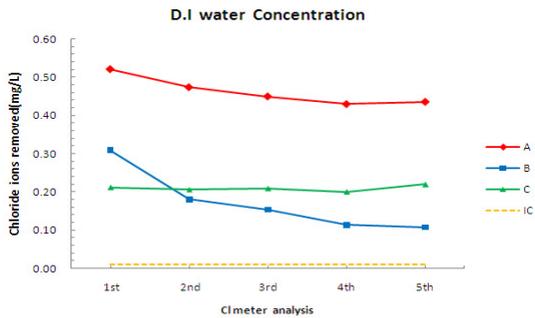


Figure 1. Comparative graphs from the analysis results of D.I water Cl⁻ ions by Cl meter and ion chromatography.

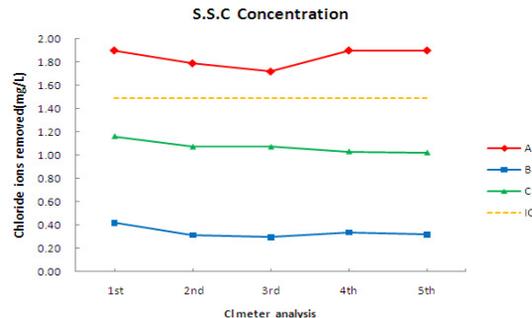


Figure 2. Comparative graphs from the analysis results of sodium sesquicarbonate Cl⁻ ions by Cl meter and ion chromatography.

4.1.2. Sodium Sesquicarbonate 0.1M 수용액의 염소이온 농도

Table 2와 같이 Sodium sesquicarbonate 0.1M 수용액의 염소이온 농도를 이온크로마토그래피와 자기 다른 3종의 염소이온농도 측정기로 분석하였다. Sodium sesquicarbonate 0.1M 수용액을 이온크로마토그래피로 분석한 결과 평균 1.49mg/L의 수용성 염소이온이 검출되었으며, 3종의 염소이온농도 측정기로 분석한 결과에서는 'B' 염소이온농도 측정기를 제외한 2개의 측정기에서 1.02mg/L 이상의 수용성 염소이온이 검출되었다. 이들 3종의 염소이온농도 측정기로 5회 측정하는 동안 각 측정기마다 0.12~0.18의 표준편차를 나타내었다(Figure 2).

Sodium sesquicarbonate 0.1M 수용액을 이온크로마토그래피와 염소이온농도 측정기로 분석한 결과, 모든 측정기에서 검출된 미량의 수용성 염소이온은 Sodium sesquicarbonate에 미량으로 존재하는 수용성 염소이온의 영향에 의한 것으로 판단된다.

4.2. 탈염처리 후 철제유물로부터 용출된 수용성 염소이온 분석 결과

4.2.1. 관정 #1의 탈염용액에 대한 수용성 염소이온 농도
 철제 관정 #1을 Auto clave에서 Sodium sesquicarbonate 법으로 탈염처리한 뒤, 수용액을 이온크로마토그래피와 3

Table 3. The comparison of water-solubles Cl⁻ ions from No.1 iron nail after desalting.

Sample	Duplication	Cl ⁻ ions Concentration(mg/L)								
		1st	2nd	3rd	4th	5th	Cl meter Error	Cl meter Mean	IC Measure	Cl meter/IC Error
'A' Cl meter	Desalting 1st	173.00	194.00	194.00	195.00	198.00	25.00	190.80	143.33	-47.47
	Desalting 2nd	21.50	18.90	17.80	18.70	17.60	3.90	18.90	10.22	-8.68
	Desalting 3rd	20.60	19.00	18.40	20.00	20.70	2.30	19.74	8.33	-11.41
	Desalting 4th	9.10	8.40	8.79	8.81	8.58	0.70	8.74	8.34	-0.40
	Dealkalified 1st	2.94	3.32	3.03	3.25	3.48	0.54	3.20	3.67	0.46
	Dealkalified 2nd	2.66	2.50	2.45	2.49	2.36	0.30	2.49	2.92	0.43
	Dealkalified 3rd	2.15	2.20	2.21	2.26	2.23	0.11	2.21	2.77	0.56
	Dealkalified 4th	2.63	2.41	2.40	2.45	2.35	0.28	2.45	2.67	0.22
'B' Cl meter	Desalting 1st	87.20	72.80	63.50	62.80	66.40	24.40	70.54	143.33	72.79
	Desalting 2nd	8.63	8.77	8.72	8.67	8.72	0.14	8.70	10.22	1.52
	Desalting 3rd	2.23	2.41	2.51	2.59	2.84	0.61	2.52	8.33	5.81
	Desalting 4th	2.14	2.09	2.10	2.08	2.01	0.13	2.08	8.34	6.26
	Dealkalified 1st	1.52	1.52	1.52	1.55	1.52	0.03	1.53	3.67	2.14
	Dealkalified 2nd	0.87	0.83	0.84	0.86	0.86	0.04	0.85	2.92	2.07
	Dealkalified 3rd	0.45	0.50	0.51	0.54	0.54	0.09	0.51	2.77	2.26
	Dealkalified 4th	0.49	0.48	0.53	0.56	0.56	0.08	0.52	2.67	2.15
'C' Cl meter	Desalting 1st	195.00	205.00	214.00	213.00	214.00	19.00	208.20	143.33	-64.87
	Desalting 2nd	17.20	16.40	17.50	16.40	17.20	1.10	16.94	10.22	-6.72
	Desalting 3rd	13.90	13.30	10.90	12.60	12.90	3.00	12.72	8.33	-4.39
	Desalting 4th	8.26	8.01	8.26	7.81	7.85	0.45	8.04	8.34	0.30
	Dealkalified 1st	2.53	2.49	2.57	2.67	2.65	0.18	2.58	3.67	1.08
	Dealkalified 2nd	1.41	1.24	1.34	1.38	1.38	0.17	1.35	2.92	1.57
	Dealkalified 3rd	1.12	1.15	1.17	1.16	1.18	0.06	1.16	2.77	1.61
	Dealkalified 4th	1.07	1.08	1.06	1.04	1.05	0.04	1.06	2.67	1.61

종의 염소이온농도 측정기로 각각 분석하여 Table 3과 같은 결과를 얻었다. 이온크로마토그래피의 분석결과를 보면 탈염 1차에서 143.33mg/L의 높은 수치를 나타내다가 탈염 2차에서는 10.22mg/L로 염소이온이 급격히 감소하였다. 이후 탈염 4차까지 8.33mg/L 내외로 큰 변화가 없다가 약품을 사용하지 않는 탈알칼리 단계에서부터 3.67mg/L 이하로 감소하였다.

'A' 염소이온농도 측정기는 탈염 1차에서 평균 190.80mg/L의 높은 수치를 나타내다가 탈염 2차에서는 18.90mg/L로 큰 폭 감소하고, 탈염 4차에서는 8.74mg/L로 이온크로마토그래피의 측정값과 유사한 결과를 보였다. 또한 탈알칼리 과정에서 측정된 3.20~2.45mg/L의 염소이온 농도는 이온크로마토그래피와 0.56mg/L 내외의 적은 편차를 보였지만 염소이온 농도가 가장 높은 탈염 1차에서는 이온크로마토그래피보다 47.47mg/L 이상 높게 측정되었다. 이와 같은 편차는 동일한 탈염용액을 5회 측정된 결과에서도 표

준 편차가 25.00mg/L로 두드러지게 나타났다.

'B' 염소이온농도 측정기는 탈염 1차에서 평균 70.54mg/L로 측정되어 이온크로마토그래피보다 72.79mg/L 낮은 수치를 보였으며, 탈염 2차부터는 8.70mg/L로 크게 감소하여 최종 탈알칼리 4차에서 0.52mg/L로 낮게 측정되었다. 이는 이온크로마토그래피의 측정값보다 2.15mg/L 낮은 수치로 전체적으로 이온크로마토그래피보다 낮게 분석되고 있음을 알 수 있다.

'C' 염소이온농도 측정기는 탈염 1차에서 평균 208.20mg/L로 매우 높게 분석되었으며, 이 수치는 이온크로마토그래피의 측정값보다 무려 64.87mg/L 높지만 탈염 2차, 3차는 편차가 가장 적고, 탈염 4차부터 최종 탈알칼리 4차까지는 측정횟수에 따른 편차가 가장 적게 나타났다.

이온크로마토그래피와 3종의 염소이온농도 측정기의 분석결과 모두 탈염 1차에서 가장 많은 염소이온이 측정되었으며, 탈염 2차부터 탈염 4차까지는 소폭 감소하다가 초

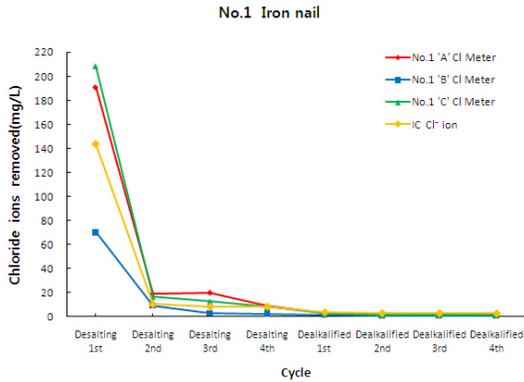


Figure 3. Comparative graphs from the analysis results of No.1 iron nail Cl⁻ ions by Cl meter and ion chromatography.

순수를 이용하는 탈알칼리 단계에서부터 다시 감소하는 공통점을 보였다. 한편 이온크로마토그래피와 3종의 염소이온농도 측정기로 측정된 분석결과를 비교해 보면 'B'를 제외한 'A'와 'C' 염소이온농도 측정기는 염소이온 농도가 가장 높은 탈염 1차에서 이온크로마토그래피보다 47.47mg/L 이상 큰 폭의 편차를 보였지만 염소이온 농도가 낮은 탈알칼리 단계부터는 2.26mg/L로 소폭의 편차를 보였다(Figure 3). 특히 이와 같은 현상은 동일한 탈염용액을 염소이온농도 측정기로 5회 측정된 결과에서도 유사하게 나타났다. 탈알칼리 4차에서는 이온크로마토그래피 측정값 대비 2.15mg/L 이내의 편차를 보임에 따라 철제유물 보존처리에 충분한 염소이온농도 측정이 가능한 것으로 판단된다.

4.2.2. 관정 #2의 탈염용액에 대한 수용성 염소이온 농도

철제 관정 #2를 Auto clave에서 Sodium sesquicarbonate 법으로 탈염처리한 수용액에 대하여 이온크로마토그래피와 3종의 염소이온농도 측정기로 각각 분석하여 Table 4와 같은 결과를 얻었다. 이온크로마토그래피의 분석결과를 보면 탈염 1차에서 86.53mg/L의 높은 수치를 나타내다가 탈염 2차에서는 9.12mg/L로 염소이온이 급격히 감소하였다. 이후 탈염 4차까지 8.39mg/L 내외로 큰 변화가 없다가 약품을 사용하지 않는 탈알칼리 단계에서부터 3.76mg/L 이하로 감소하여 최종 탈알칼리 4차에서는 2.54mg/L까지 감소하였다.

'A' 염소이온농도 측정기는 탈염 1차에서 평균 144.40mg/L의 높은 수치를 나타내다가 탈염 2차에서는 16.44mg/L로 큰 폭 감소하고, 탈염 3차까지 17.24mg/L로 변화가 없다가 탈염 4차에서 소폭 감소하며 9.09mg/L로 이온크로마

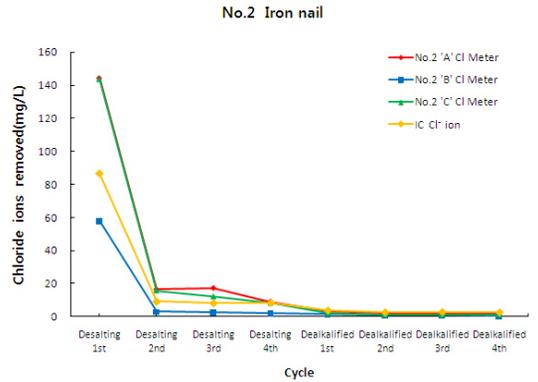


Figure 4. Comparative graphs from the analysis results of No.2 iron nail Cl⁻ ions by Cl meter and ion chromatography.

그래피의 측정값과 유사한 결과를 보였다. 염소이온 농도가 낮은 탈알칼리 과정에서는 이온크로마토그래피와 유사한 수치의 3.35~2.19mg/L의 염소이온 농도를 나타내며, 0.41mg/L 내외의 적은 편차를 보인다. 하지만 염소이온 농도가 높은 탈염 1차에서는 이온크로마토그래피와 -57.87mg/L의 편차를 보이며, 측정횟수에 따른 염소이온농도 측정기의 표준편차도 38.00mg/L로 높게 나타났다.

'B' 염소이온농도 측정기는 탈염 1차에서 평균 51.80mg/L로 측정되어 이온크로마토그래피보다 34.73mg/L 낮은 수치를 보였으며, 탈염 2차부터는 2.95mg/L로 크게 감소하여 최종 탈알칼리 4차에서 0.28mg/L로 낮게 측정되었다. 이는 이온크로마토그래피의 측정값보다 2.26mg/L 낮은 수치로 이온크로마토그래피보다 낮게 분석되었다.

'C' 염소이온농도 측정기는 탈염 1차에서 평균 143.60mg/L로 매우 높게 분석되었으며, 이 수치는 이온크로마토그래피의 측정값보다 무려 57.07mg/L 정도 높지만 탈염 2차, 3차는 편차가 가장 적고, 탈염 4차부터 최종 탈알칼리 4차까지는 측정횟수에 따른 편차가 가장 적게 나타났다.

이온크로마토그래피와 3종의 염소이온농도 측정기의 분석결과는 모두 탈염 1차에서 가장 많은 염소이온이 측정되었으며, 탈염 2차부터 탈염 4차까지는 소폭 감소하다가 초순수를 이용하는 탈알칼리 단계에서부터 다시 감소하는 공통점을 보였다. 이온크로마토그래피와 3종의 염소이온농도 측정기로 분석한 결과를 비교해 보면 'B'를 제외한 'A'와 'C' 염소이온농도 측정기는 염소이온 농도가 가장 높은 탈염 1차에서 이온크로마토그래피보다 57.07mg/L 이상 높게 측정된 반면 'B' 염소이온농도 측정기는 34.73mg/L 낮게 측정되었다(Figure 4). 또한 염소이온 농도가 낮은 탈

Table 4. The comparison of water-solubles Cl⁻ ions from No.2 iron nail after desalting.

Sample	Duplication	Cl ⁻ ions Concentration(mg/L)					Cl meter Error	Cl meter Mean	IC Measure	Cl meter/IC Error
		1st	2nd	3rd	4th	5th				
'A' Cl meter	Desalting 1st	173.00	135.00	138.00	136.00	140.00	38.00	144.40	86.53	-57.87
	Desalting 2nd	16.20	16.20	16.40	16.70	16.70	0.50	16.44	9.12	-7.32
	Desalting 3rd	16.80	17.30	17.50	17.20	17.40	0.70	17.24	8.18	-9.06
	Desalting 4th	8.87	8.83	9.70	9.05	9.01	0.87	9.09	8.39	-0.70
	Dealkalified 1st	3.22	3.38	3.31	3.37	3.49	0.27	3.35	3.76	0.41
	Dealkalified 2nd	2.12	2.22	2.34	2.30	2.25	0.22	2.25	2.61	0.36
	Dealkalified 3rd	2.33	2.32	2.37	2.45	2.47	0.15	2.39	2.79	0.40
	Dealkalified 4th	2.20	2.11	2.21	2.19	2.26	0.15	2.19	2.54	0.35
'B' Cl meter	Desalting 1st	47.30	49.90	51.90	53.60	56.30	9.00	51.80	86.53	34.73
	Desalting 2nd	2.84	2.95	3.09	2.84	3.04	0.25	2.95	9.12	6.17
	Desalting 3rd	2.62	2.74	2.84	2.83	2.86	0.24	2.78	8.18	5.40
	Desalting 4th	1.97	1.98	1.99	1.97	1.95	0.04	1.97	8.39	6.42
	Dealkalified 1st	1.27	1.24	1.13	1.15	1.17	0.14	1.19	3.76	2.57
	Dealkalified 2nd	0.55	0.56	0.61	0.64	0.66	0.11	0.60	2.61	2.01
	Dealkalified 3rd	0.61	0.58	0.59	0.63	0.64	0.06	0.61	2.79	2.18
	Dealkalified 4th	0.22	0.27	0.29	0.29	0.32	0.10	0.28	2.54	2.26
'C' Cl meter	Desalting 1st	142.00	141.00	142.00	144.00	149.00	8.00	143.60	86.53	-57.07
	Desalting 2nd	15.60	16.30	16.20	15.60	15.80	0.70	15.90	9.12	-6.78
	Desalting 3rd	12.40	12.50	12.30	12.20	12.40	0.30	12.36	8.18	-4.18
	Desalting 4th	8.80	8.62	8.26	8.26	8.19	0.61	8.43	8.39	-0.04
	Dealkalified 1st	2.36	2.35	2.27	2.27	2.24	0.12	2.30	3.76	1.46
	Dealkalified 2nd	1.20	1.23	1.23	1.26	1.29	0.09	1.24	2.61	1.37
	Dealkalified 3rd	1.24	1.22	1.20	1.21	1.22	0.04	1.22	2.79	1.57
	Dealkalified 4th	1.15	1.17	1.21	1.25	1.28	0.13	1.21	2.54	1.33

알칼리 단계부터는 2.57mg/L로 소폭의 편차를 보였으며, 이와 같은 현상은 동일한 탈염용액을 염소이온농도 측정기로 5회 측정된 결과에서도 유사하게 나타났다.

4.2.3. 관정 #3의 탈염용액에 대한 수용성 염소이온 농도

철제 관정 #3을 Auto clave에서 Sodium sesquicarbonate 법으로 탈염처리한 뒤, 수용액을 이온크로마토그래피와 3종의 염소이온농도 측정기로 각각 분석하여 Table 5와 같은 결과를 얻었다. 이온크로마토그래피의 분석결과를 보면 탈염 1차에서 76.79mg/L의 높은 수치를 나타내다가 탈염 2차에서는 11.92mg/L로 염소이온이 급격히 감소하였다. 이후 탈염 4차까지 9.72mg/L 내외로 큰 변화가 없다가 약품을 사용하지 않는 탈알칼리 단계에서부터 4.83mg/L 이하로 감소하여 최종 탈알칼리 4차에서는 2.37mg/L까지 감소하였다.

‘A’ 염소이온농도 측정기는 탈염 1차에서 평균 126.40mg/L

의 높은 수치를 나타내다가 탈염 2차에서는 20.08mg/L로 큰 폭 감소하였다. 알칼리약품을 이용한 탈염처리의 마지막 단계인 탈염 4차에서는 11.12mg/L로 감소하였는데, 이 수치는 이온크로마토그래피로 측정된 9.72mg/L 수치와 유사한 결과를 보인다. 탈알칼리 과정에서도 이온크로마토그래피와 유사한 4.62~2.05mg/L의 염소이온 농도를 나타내며, 0.38mg/L 이내의 편차를 보인다. 하지만 염소이온 농도가 높은 탈염 1차에서는 이온크로마토그래피와 -49.61mg/L의 편차를 보이며, 측정횟수에 따른 염소이온농도 측정기의 표준편차도 25.00mg/L로 높게 나타났다.

‘B’ 염소이온농도 측정기는 탈염 1차에서 평균 44.56mg/L로 측정되어 이온크로마토그래피보다 32.23mg/L 낮은 수치를 보였으며, 탈염 2차부터는 3.14mg/L로 크게 감소하여 최종 탈알칼리 4차에서 0.26mg/L로 낮게 측정되었다. 이는 이온크로마토그래피의 측정값보다 2.11mg/L 낮은 수치로 이온크로마토그래피보다 낮게 분석되었다.

Table 5. The comparison of water-solubles Cl⁻ ion from No.3 iron nail after desalting.

Sample	Duplication	Cl ⁻ ion Concentration(mg/L)								
		1st	2nd	3rd	4th	5th	Cl meter Error	Cl meter Mean	IC Measure	Cl meter/IC Error
'A' Cl meter	Desalting 1st	124.00	125.00	119.00	120.00	144.00	25.00	126.40	76.79	-49.61
	Desalting 2nd	20.10	20.20	20.40	20.30	19.40	1.00	20.08	11.92	-8.16
	Desalting 3rd	22.20	22.30	22.30	21.80	21.30	1.00	21.98	11.62	-10.36
	Desalting 4th	10.60	10.90	10.80	10.90	12.40	0.30	11.12	9.72	-1.40
	Dealkalified 1st	4.29	4.49	4.62	4.86	4.86	0.57	4.62	4.83	0.21
	Dealkalified 2nd	2.20	2.23	2.36	2.39	2.44	0.24	2.32	2.70	0.38
	Dealkalified 3rd	2.15	2.33	2.41	2.41	2.46	0.31	2.35	2.72	0.37
	Dealkalified 4th	2.07	2.04	2.04	2.05	2.07	0.03	2.05	2.37	0.32
'B' Cl meter	Desalting 1st	43.80	46.80	47.30	40.60	44.30	6.70	44.56	76.79	32.23
	Desalting 2nd	2.89	3.21	3.12	3.09	3.39	0.50	3.14	11.92	8.78
	Desalting 3rd	3.56	3.86	4.03	3.88	4.03	0.47	3.87	11.62	7.75
	Desalting 4th	2.20	2.26	2.32	2.35	2.39	0.19	2.30	9.72	7.42
	Dealkalified 1st	1.27	1.31	1.35	1.37	1.39	0.12	1.34	4.83	3.49
	Dealkalified 2nd	0.68	0.69	0.71	0.66	0.66	0.05	0.68	2.70	2.02
	Dealkalified 3rd	0.41	0.43	0.45	0.46	0.49	0.09	0.45	2.72	2.27
	Dealkalified 4th	0.22	0.27	0.28	0.27	0.28	0.06	0.26	2.37	2.11
'C' Cl meter	Desalting 1st	129.00	126.00	122.00	122.00	125.00	7.00	124.80	76.79	-48.01
	Desalting 2nd	20.40	20.40	19.40	19.00	18.80	1.40	19.60	11.92	-7.68
	Desalting 3rd	17.40	17.10	17.00	17.30	17.40	0.40	17.24	11.62	-5.62
	Desalting 4th	10.10	10.20	10.30	9.75	9.83	0.55	10.04	9.72	-0.31
	Dealkalified 1st	3.02	3.05	3.04	3.06	2.92	0.14	3.02	4.83	1.81
	Dealkalified 2nd	1.23	1.24	1.26	1.28	1.27	0.05	1.26	2.70	1.44
	Dealkalified 3rd	1.14	1.13	1.10	1.17	1.14	0.07	1.14	2.72	1.58
	Dealkalified 4th	1.29	1.31	1.37	1.36	1.35	0.08	1.34	2.37	1.03

'C' 염소이온농도 측정기는 탈염 1차에서 평균 124.80mg/L로 매우 높게 분석되었으며, 이 수치는 이온크로마토그래피의 측정값보다 48.01mg/L 높다. 한편 5회 실시한 횟수 간 측정 결과의 표준편차는 7.00mg/L로 다소 적게 나타났다. 탈염 2차에서부터 큰 폭으로 염소이온 농도가 감소되다가 탈염 4차에서는 10.04mg/L까지 감소하였다. 알칼리 용액을 사용하지 않는 탈알칼리 1차에서 3.02mg/L로 염소이온 농도가 감소한 뒤, 최종적으로 탈알칼리 4차에서는 1.34mg/L로 마무리되었다.

이온크로마토그래피와 3종의 염소이온농도 측정기의 분석결과를 모두 탈염 1차에서 가장 많은 염소이온이 측정되었으며, 탈염 2차부터 탈염 4차까지는 소폭 감소하다가 초순수를 이용하는 탈알칼리 단계에서부터 다시 감소하는 공통점을 보였다. 이온크로마토그래피와 3종의 염소이온 농도 측정기로 측정된 분석결과를 비교해 보면 'B'를 제외한 'A'와 'C' 염소이온농도 측정기는 탈염 1차 수용액에서

이온크로마토그래피보다 높게 측정된 반면 'B' 염소이온 농도 측정기는 낮게 측정되었다(Figure 5). 또한 탈알칼리 단계부터는 3.49mg/L 이내의 낮은 편차를 보임으로써 염소이온 농도가 낮은 수용액에서는 안정성이 확보되는 것으로 보인다.

4.3. 탈염처리 후 철제유물로부터 용출된 탈염용액의 전기전도도 측정

철제관정에 대한 탈염처리에 앞서 초순수와 Sodium sesquicarbonate 0.1M 용액의 초기 전도도를 측정한 결과, 각각 2.48mS/cm, 20.99mS/cm로 측정되었다. 탈염 1차에서 4차까지는 Sodium sesquicarbonate 0.1M 용액을 사용하기 때문에 Sodium sesquicarbonate 0.1M 용액에서 나타나는 전기전도도와 유사하게 측정되었다. 또한 약품을 전혀 사용하지 않는 탈알칼리 과정에서부터는 관정 3점 모두

Table 6. The comparison of the results of measuring electrical conductivity.

Sample & Desalination	Conductivity(mS/cm)		
	Iron nail #1	Iron nail #2	Iron nail #3
Desalting 1st	18.48	19.46	17.08
Desalting 2nd	18.78	21.47	20.98
Desalting 3rd	20.40	22.58	21.30
Desalting 4th	21.33	22.28	22.11
Dealkalified 1st	1.02	0.84	0.78
Dealkalified 2nd	0.33	0.26	0.24
Dealkalified 3rd	0.16	0.15	0.13
Dealkalified 4th	0.14	0.13	0.12

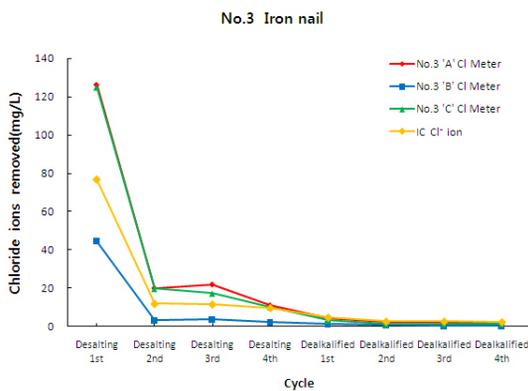


Figure 5. Comparative graphs from the analysis results of No.1 iron nail Cl⁻ ions by Cl meter and ion chromatography.

초순수의 전기전도도보다 낮은 1.02mS/cm 이하로 측정되어 Cl⁻ 이온을 포함한 이온의 함량이 낮은 것으로 분석되었다.

염소이온 농도가 낮은 탈염 3차와 4차의 수용액도 Sodium sesquicarbonate 0.1M의 전기전도도 수치를 나타냄에 따라 관점에서 용출된 이온의 전도도를 알 수 없다. 따라서 전기 전도도 방법은 약품을 사용한 탈염처리 수용액을 측정하여 Cl⁻ 이온의 함량을 예측하기에는 부적합한 것으로 판단된다.

5. 결 론

철제유물 보존처리에 주로 사용되는 3종의 염소이온농도 측정기와 이온크로마토그래피로 탈염처리 수용액을 각각 측정하고 교차 검증함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 탈염처리에 사용되는 초순수와 알칼리 용액의 염소이온 농도를 측정한 결과, 초순수는 3종의 염소이온 농도 측정기에서 미량의 염소이온이 검출되었으며, 이와 같은

현상은 전극에 잔류하는 수용성 염소이온의 영향에 의한 것으로 추정된다. 또한 Sodium sesquicarbonate 0.1M 수용액에서 검출된 염소이온은 시약에 미량으로 존재하는 수용성 염소이온의 영향에 의한 것으로 판단된다.

2. 탈염처리한 수용액을 이온크로마토그래피와 3종의 염소이온농도 측정기로 분석한 결과 공통적으로 탈염 1차에서 가장 많은 염소이온이 측정되었으며, 탈염 2차부터 탈염 4차까지는 소폭 감소하다가 초순수를 이용하는 탈알칼리 단계에서부터 다시 감소하는 경향을 보였다.

3. 동일한 수용성 염소이온의 농도를 염소이온농도 측정기로 측정한 결과, 염소이온농도 측정기는 80mg/L 이상의 높은 염소이온 농도를 가진 수용액에서 이온크로마토그래피보다 30mg/L 이상 높거나 낮게 측정되었다. 또한 염소이온농도가 높은 수용액에서는 염소이온농도 측정기의 헷수간 표준 편차가 적게는 6.70mg/L에서 크게는 38.00mg/L 까지 큰 폭으로 나타났기 때문에 염소이온 농도가 높은 수용액의 측정결과에 대한 신뢰성 확보를 위한 이온크로마토그래피의 교차 검증이 필요한 것으로 사료된다.

4. 이온크로마토그래피 측정값에 대한 염소이온농도 측정기의 편차는 3종의 기기마다 약간의 차이가 있었다. 하지만 탈염처리의 최종단계인 탈알칼리 4차에서는 2.26mg/L 이내의 작은 편차를 보임에 따라 철제유물의 탈염용액에 포함된 염소이온농도를 측정하기 위한 기기로 안정된 결과를 나타내었다.

5. 전기전도도 측정방법은 알칼리용액을 사용하는 탈염처리 단계에서 해당 약품의 전기전도도를 나타냄에 따라 Cl⁻ 이온의 함량을 예측하기에는 부적합한 것으로 판단된다.

향후 다양한 염소이온농도 측정기의 특성에 맞는 교차 검증을 통해 염소이온 농도의 표준편차를 보정할 수 있는 기준이 제시될 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 이오희, *문화재 보존과학*, 주류성출판사, p127-139, (2008).
2. B. Schmutzler and Ebinger-Rist, "The conservation of iron objects in archaeological preservation -Application and further development of alkaline sulphite method for conservation of large quantities of iron finds". *Materials and Corrosion*, **59**, p248-253, (2008).
3. 민심근 외, "침염시킨 철기 유물 표면 위에 형성된 부식 생성물과 탈염처리에 대한 연구". *한국표면공학회지*, **40**, p44-56, (2007).

4. Jonathan Ashley-Smith. et al, *Science for Conservators*, 2, p119, (1992).
5. 사와다 마사야키(김성범, 정광용 共譯), *문화재보존과학개설*, 서경문화사, p134-140, (2000).
6. 문환석, "금속유물의 과학적 보존 실습". *문화재의 과학적 보존*, 국립문화재연구소, p60, (1994).
7. 남주연, *철제유물 부식인자 용출법에 대한 효율성 연구*, 용인대학교 예술대학원, p7-8, (2005).
8. 국립문화재연구소, *금속문화재 보존*, p13-14, (2009).
9. 구지혜, *철제유물 탈염처리에 관한 연구*, 한서대학교 예술대학원, p13-16, (2006).