

1. 서 론

열에 의한 물질의 변화를 15세 말 Basil Valentine에 의해 황산철에서 황산의 형성이 보고된 이래, 1980년 경 Williams에 의해서 열분해법(Pyrolysis)이 분석 분야에 처음 도입되어 그 능력 범위가 넓어짐에 따라 다루기 어려운 고분자 물질의 구조, 열안정성, 열분해 메커니즘 등을 확인하는데 주로 응용하여 이들에 대한 화학적 정보를 얻고자 하는 연구가 활발히 진행되어 오고 있다. 열분해를 행하는 Pyrolyzer에는 가장 오래 전부터 사용해온 Filament형, Furnace형 그리고 최근 고분자 분석에 널리 이용되는 Curie Point형이 있다. Curie Point Pyrolysis(CPP)는 CPP-GC, CPP-GC/MS 또는 CPP-GC/IR 형태로 연결하여 사용할 수 있으며, 이 분석법을 이용하여 도료의 경우, 미량의 시료로서 구성 단량체(monomer)의 식별은 물론이고, 가교 구조분석도 가능하게 되었다.¹⁻⁵

법과학적 측면에 있어서 현장 및 용의물체에 유류되는 시료가 거의 미량으로 인해 주로 기기 분석에 의해 규명되어지고 있다. 이들 기기 분석 중에서도 PGC(Pyrolysis Gas Chromatography)는 시료의 전처리가 필요 없고, 0.1mg 이하의 미량시료로서도 다른 분석법에서 얻기 어려운 비교적 많은 정보를 간단히 얻을 수 있다는 점에서

페인트, 플라스틱, 고무, 섬유 등의 합성고분자화합물의 이동 및 제조원 식별의 특정 수단으로서 널리 이용되고 있다. 또한, 교통사고 중 도주차량 사고시 용의차량 추적에 가장 중요한 시료 중에 하나인 차량 페인트에 대한 PGC에 의한 연구결과 유류된 페인트 분석에 의해 용의차량 페인트와의 이동식별, 페인트의 제조회사, 차량의 제조회사 및 모델의 추정까지 가능하다고 보고되고 있다.^{3,6-10}

다양한 시료 중에서 교통 사고와 관련된 페인트 분석은 사건 해결에 상당히 중요한 분석 대상물로서 충격차량 및 도주차량의 색상, 차량 제조회사, 생산 년식 등을 식별할 수 있는 감정기법의 개발은 교통사고의 문제해결은 물론 도주차량의 감소 효과를 줄 수 있는 중요한 법과학 분야이다. 따라서 본 연구에서는 대우, 현대, 기아, 쌍용 4개 자동차 제조사의 백색, 청색, 은색, 적색 4개 색상 73종에 대하여 클리어층, 안료층 및 클리어층과 안료층의 혼합 시료에 대하여 전처리를 행하지 않고 CPP-GC를 이용하여 분석을 하였고, 또한 CPP-GC/MS를 이용하여 각 시료들의 열분해 생성물을 확인하였으며, 분석한 표준 시료의 성분 및 패턴에 의해 회사별, 색상별로 차량 개체 식별을 위해 그룹화를 시도하였다.

또한, 차 대 차·사람의 충격여부 감정 등 교통사고 해석분야에서도 도주차량 및

용의차량의 추적 시스템을 구축하는데, 기초적인 분석 데이터의 관리 시스템의 필요성이 대두되고 있다. 일반적인 교통사고 해석시 수반되는 페인트의 분석은 주로 FT-IR, PGC 등으로 행하고 있으며, FR-IR 기기인 경우 스펙트럼의 DB 구축 및 라이브러리 검색에 관련하여 다양한 데이터베이스 시스템 및 소프트웨어가 상품화되어 있고, 이에 따른 많은 개발 및 연구^{11,12}가 진행되고 있으며, GC 크로마토그램의 경우도 chemometrics분야에서 DB구축을 위한 여러가지 접근^{13~21}이 시도되고 있으나, pyrolysis gas chromatography(PGC) 분석 데이터인 열분해크로마토그램에 관해 DB 구축 및 검색할 수 있는 소프트웨어는 현재 전무한 상태이다. 따라서, 페인트 분석시 높은 분해능력으로 이동식별이 가능한 curie point pyrolyzer-GC(CPP-GC) 기기 시스템에 크로마토그램을 체계적이고, 효율적으로 DB 구축 및 검색할 수 있는 소프트웨어의 결합은 각종 교통사고시 피해차량 및 피해자의 의류에 유류되는 페인트의 PGC 분석 데이터 결과를 토대로 용의차량을 추적하는 데이터베이스 관리시스템(DBMS)의 구축을 최적화할 것이다. 또한, mass selective detector(MSD)가 장착된 경우 페인트에 사용되는 안료, 수지, 도막층의 구성 등에 대한 결과도 함께 DB에 저장하여 DBMS의 검색에 대한 실질적인

이용가치를 높일 수 있도록 구성하였다.

본 연구에서 용의차량 추적 시스템의 기초 연구로서 (주)랩소프트와 공동으로 열분해크로마토그램의 DB 구축 및 검색이 가능한 데이터베이스 프로그램인 Pattern Recognition System을 개발하였으며, 대우, 현대, 기아, 쌍용 4개 자동차 제조사의 백색, 청색, 은색, 적색 4개 색상 73종의 페인트를 CPP-GC 및 MSD를 이용하여 분석한 데이터를 토대로 페인트의 열분해크로마토그램의 DBMS를 구축하였다.

2. 실 험

2.1. 페인트 시료

페인트 표준시료는 국내 자동차 제조회사의 차량에 적용되는 색상으로 청색계, 적색계, 은색계, 백색계 페인트 73종을 선택하여 실험하였으며, 회사별 표준시료는 [Table 1]에 나타내었다.

2.2. 실험방법

다층막 구조로 형성된 자동차 페인트 시료의 도막 형상을 먼저 현미경을 이용해 관찰한 후 클리어층(무색의 코팅층)과 안료층

[Table 1] Standard paint samples used in the study

	Daewoo	Kia	Hyundai	Ssangyong	Total
WHITE	5	7	3	2	16
RED	6	2	4		12
SILVER	4	4	3	1	12
BLUE	15	9	8		32
Total	30	22	18	3	73

으로 구별하여 채취 후 각각 분석을 시행하였으며, 또한 두 층(클리어층과 안료층)을 혼합하여 분석하였다. 시료는 전처리 과정 없이 현미경하에서 시료 약 100 μ g을 취하여 590 $^{\circ}$ C용 pyrofoil에 놓고 밀봉 후 석영 시료용기에 넣어 분석하였다.

2.3. 기기 측정 조건

시료의 열분해 장치로는 시료에 순간 유도 가열형인 Curie Point Pyrolyzer(Japan Analytical Industry Co., model JHP-S)을 사용하였고, 열분해 생성물의 분리를 위한 기체크로마토그래피는 GC/FID(HP Co., model 6890)를 사용하였다. Pyrolyzer와 GC 및 GC/MS의 분석 조건은 [Table 2]에 나타내었다.

3. 결 과

페인트 시료를 클리어층과 안료층으로 분리하여 분석을 하였으며, 각 시료의 명명에서 첫 번째 문자 B, R, S, W는 각각 청색(blue), 적색(red), 은색(silver), 백색(white)으로 페인트의 색상을 가리키며, 두 번째 문자 D, H, K, S는 각각 대우, 현대, 기아, 쌍용 자동차 회사를 지칭한다(예, BD03은 대우 청색 3번 시료임). 또한 그룹에 대한 명명은 첫 번째 문자 B, R, S, W는 시료의 명명과 같이 색상을 지칭하며, 두 번째 문자 C, P는 페인트 도막층 중에서 클리어층(clear layer), 안료층(pigment layer)부분에 대하여 분석한 것을 나타낸다(예, BCII는 청색 페인트 클리어층에 대하여 두 번째 그룹).

[Table 2] Conditions of PGC/MS

GC	HP 6890(U.S.A.)
Column	ultra alloy-5 (30m×0.25mm)
Column Temperature	50℃ programmed to 250℃ at 8℃/min
Carrier gas and rate	Helium at 1ml/min(make up gas 40ml/min)
Detector	FID
Pyrolyzer	Curie Point Pyrolyzer(JAI, JHP-3S)
Pyrolysis Temperature	590℃
Pyrolysis Time	4sec
Program	Autochro-Win(Yonglin)
GC/MS	QP-5000
Column	DB-5(30m×0.25mm)
Column Temperature	40℃ programmed to 280℃ at 10℃/min
Flow rate	1ml/min
Split ratio	1/70

클리어층을 안료층과 분리하여 분석한 결과는 색상과 무관하게 각 자동차 회사별에 따라 유사한 양상의 열분해크로마토그램을 보였으며, 클리어층의 하층 부에 도색된 안료층은 자동차 회사별, 색상별로 클리어층이 성분 및 패턴에서 많은 차이를 보였다. 이러한 클리어층과 안료층의 특성 피크 및 열분해크로마토그램의 패턴을 상호 비교하여 유사성이 있는 시료들을 그룹화하여 분류하였다.

3.1. 클리어층의 분석

클리어층의 열분해기체크로마토그램에서

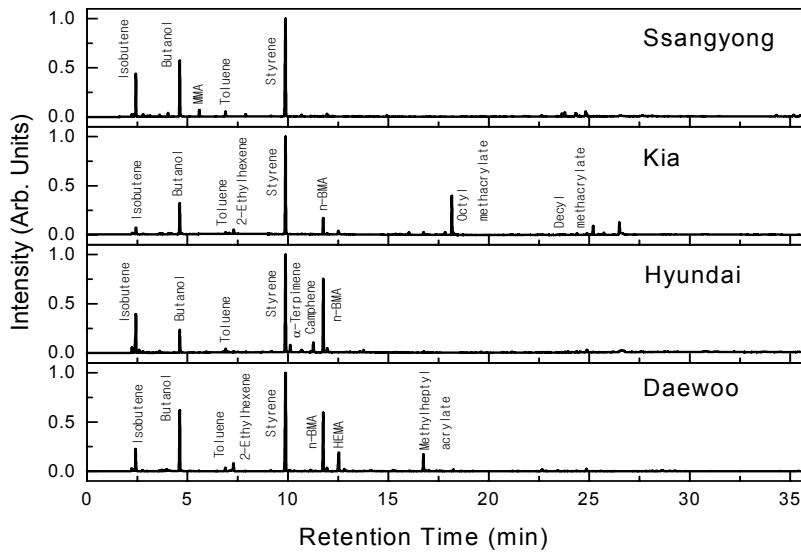
열분해크로마토그램의 패턴이 자동차 회사별로 특징적인 차이를 보였으며, 그 양상에 따른 각 회사별 주 피크를 선택하여 피크의 검출시간 대 높이비로 페인트 시료를 그룹화하였다.

클리어층의 열분해크로마토그램에서 자동차 회사별로 구별할 수 있는 특징적인 특성 피크를 선정하였으며, 이러한 특성 피크의 검출시간에 대하여 [Table 3]에 나타내었다. 이와 같이 클리어층의 열분해기체크로마토그램에 의한 회사별 구별은 가능하나 색상에 따른 클리어층의 구별은 곤란하였다. 이는 각 회사의 색상에 따른 클리어층의 변화는 없는 것으로 보였다.

[Table 3] Comparison of characteristic pyrolysis products of clear layer

Company	Classification	RT(min)	Pyrolysis products
Daewoo		16.7	Methylheptyl acrylate
Hyundai		10.1	α -Terpinene
		11.2	Camphene
Kia		18.1	Octylmethacrylate
		25.1	Decylmethacrylate
		26.4	-
Ssangyong		2.4	Isobutene
		4.6	Butanol
		98	Styrene

[Fig. 1] Total ion pyrograms of clear layer in each automotive make paints.



대우 자동차 클리어층의 열분해크로마토그램은 타 자동차 회사의 클리어층과 비교해 검출시간 16.7분에서 검출되는 열분해 생성물인 Mathylheptyl acrylate의 피크가 타 회사의 클리어층에 비해 상대적으로 매우 크게 나타났으며, 이 검출시간의 피크는 BD14, BD15 청색 페인트의 클리어층 분석결과를 제외하고, 모든 대우 차량 클리어층의 열분해기체크로마토그램에서 공통적으로 검출되었다. BD14, BD15의 페인트 시료는 다른 시료에 비해 상당히 오래된 시료(80년대로 추정)로서 당시 사용한 구성 성분의 차이점 등에 기인한 결과로 생각해 볼 수 있다.

현대 자동차 회사인 경우 청색 페인트의 클리어층에서 대우의 특성 열분해 생성물인 Mathylheptyl acrylate가 16.7분 부근에서 검출(BH01, BH02, RH01, RH02, SH01)되지만, 대우 클리어층에 비해 상당히 약하게 검출되고, 현대의 특성 열분해 생성물로는 9.8과 11.7 사이에서 검출되는 α -Terpinene, Camphene의 2개의 피크가 약하게 검출되었다. 이로써 대우 차량과 현대 차량의 클리어층 구별이 가능하였다.

기아의 페인트 클리어층은 특징적인 피크가 18.1분에서 검출되는 열분해 생성물인 Octylmet-hacrylate가 강하게 나타났으며, 타 자동차사에서 검출되지 않은 25.1분(Decylmethacrylate), 26.4분의 검출시

간에서 기아의 클리어층에는 피크가 검출되므로 이 검출시간은 기아의 특징적인 피크로 볼 수 있었다.

쌍용 자동차 회사인 경우 페인트 시료의 종류가 하나이기 때문에 그 특성 피크에 대하여 분류가 곤란하였으나 열분해크로마토그램의 패턴은 타 자동차사에 비해 단순하게 나타나는 것이 쌍용 클리어층의 특성적인 파이로그래ムの 형상이었다. [Table 3]에 명시한 세 가지 피크를 제외한 나머지 피크는 노이즈 형태로서 세기가 미약하게 검출되었다.

3.2. 안료층 분석

안료층의 열분해 생성물의 크로마토그램은 자동차 회사 및 색상별로 각기 복잡한 형상을 보였으나 색상에 대한 특징적인 피크의 양상 및 특성피크로 그룹화를 할 수 있었다. 특히 클리어층의 분석결과와는 자동차 회사별로 열분해크로마토그램의 패턴으로 그룹화를 하였으나 동일 회사의 색상은 구분이 모호한 경우가 있었다. 그러나 안료층의 분석으로서 색상에 대하여서도 특징적인 피크에 의해 그룹화가 가능하였다. 페인트의 안료층의 특징적인 열분해 생성물로 추정되는 Ethylacrylate, MMA가 각각 5.3분, 5.6분 부근에서 주 피크로서 검출되었으며, 클리어층이 없는 페인트 시료

BD13, RD03, WD01, WD02, WD03, WD05, WH03, WK01~WK05 와는 구별이 되었다.

안료층의 열분해크로마토그램에서 페인트 시료를 자동차 회사별로 구별할 수 있는 특성 피크의 검출시간(3분 이하의 검출시간에서 나오는 피크는 모든 페인트 시료에서 유사하여 제외)은 [Table 4]에 나타내었다. 또한 안료층의 열분해기체크로마토그램에서

얻은 특성피크의 검출시간으로서 4개 색상 의 시료를 각 회사별로 그룹화한 결과를 [Table 5, 6, 7, 8]에 나타내었으며, 색상에 대하여 회사별 로 열분해크로마토그램을 [Fig. 2, 3, 4, 5]에 각각 나타냈다.

대우 자동차 페인트의 안료층은 타 자동차사의 안료층과 비교해 피크의 검출시간은 5.6분과 16.7분에서 검출되는 열분해 생성물인 MMA, Methylheptyl acrylate의 피

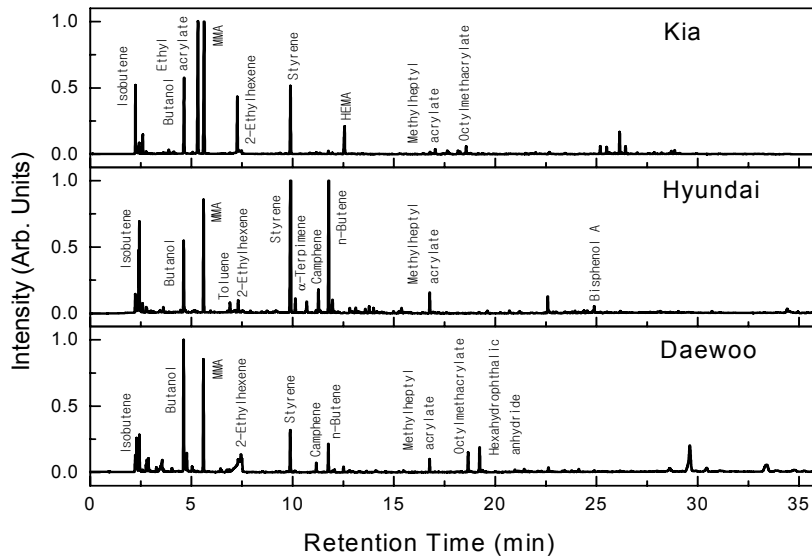
[Table 4] Comparison of characteristic pyrolysis products of pigment layer

Classification Company	RT (min)*	pyrolysis products
Daewoo	5.6	MMA
	16.7	Methylheptyl acrylate
Hyundai	5.6	MMA
	10.1	α-Terpinene
	11.2	Camphene
Kia	5.3	Ethylacrylate
	5.6	MMA
	18.1	Octylmethacrylate
	25.1	Decylmethacrylate
	26.4	-
Ssangyong	2.4	Isobutene
	4.6	Butanol
	5.6	MMA
	9.8	Styrene
	18.6	Phthalic anhydride

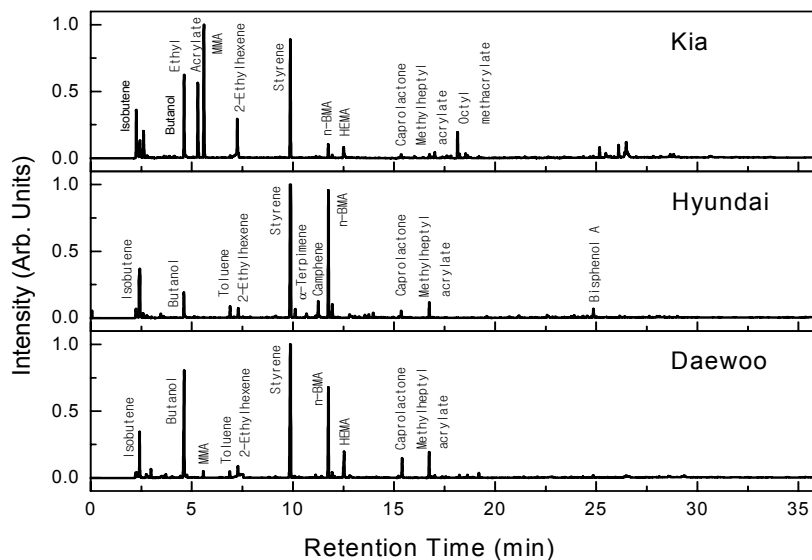
크가 타회사에 비해 상대적으로 크게 검출되었으며, 이는 클리어층이 없는 solid형 시료인 BD13, RD03, WD01, WD02, WD03, WD05를 제외한 모든 대우 페인트의 안료층 열분해크로마토그램에서 공통적으로 관찰되었다. 대우의 청색 페인트인 경우 BP I (BD01, BD04), BP II (BD02, BD03, BD07), BP III (BD05, BD08), BP IV (BD06, BD11), BP V (BD09) BP VI (BD10), BP VII (BD12), BP VIII (BD13),

BPIX (BD14), BPX (BD15) 열 개의 그룹으로 분류되었다. 대우의 적색 페인트인 경우 RP I (RD01), RP II (RD02), RP III (RD03), RP IV (RD04) 네 그룹, 은색 페인트인 경우 SP I (SD01, SD03), SP II (SD02, SD04) 두 그룹, 백색 페인트는 WP I (WD01, WD02, WD03), WP II (WD04), WP III (WD05) 세 그룹으로 분류되었다.

[Fig. 2] Total ion pyrograms of pigment layer in blue paints



[Fig. 3] Total ion pyrograms of pigment layer in red paints



[Table 5] Classification of pigment layer from characteristic peaks in blue paints

Groups	Classification	samples	RT of characteristic peaks					
BPI	BD01, BD03, BD04	4.6	5.6	9.8	11.7	19.2	18.6	16.7
BPII	BD02, BD07	4.6	9.8	5.6	11.7	16.7	18.6	7.3
BPIII	BD05, BD08	5.6	4.6	9.8	11.7	19.2	18.6	16.7
BPIV	BD06, BD11	4.6	5.6	9.8	11.7	18.6	19.2	16.7
BP V	BD09	5.6	4.6	19.2	4.7	7.4		
BP VI	BD10	5.6	4.6	9.8	11.7	18.6	19.1	
BP VII	BD12	9.8	4.6	11.7	16.7	5.6	7.3	12.4

Groups	Classification	samples	RT of characteristic peaks						
BPVIII		BD13	18.7	4.6	2.7	20.9			
BPIX		BD14	9.8	4.6	5.6	5.3	11.7	7.2	
BPX		BD15	5.6	5.3	4.6	9.8	12.5		
BPXI		BH01	4.6	5.6	15.4	19.2	5.3	4.7	17.6
BPXII		BH02	5.6	5.3	12.5	4.0	4.6	9.8	11.74
BPXIII		BH03~BH08	9.8	11.7	5.6	4.6	16.7	11.2	10.1
BPXIV		BK01, BK02, BK05	5.6	5.3	4.6	9.8	7.2	12.5	26.1
BPXV		BK03, BK04	5.6	5.3	4.6	12.5	9.8	26.1	
BPXVI		BK06 ~ BK09	5.6	5.3	9.8	4.6	7.2	12.5	26.1

RTs show a descending series for peak insity

[Table 6] Classification of pigment layer from characteristic peaks in red paints

Groups	Classification	samples	RT of characteristic peaks						
RP I		RD01	9.8	4.6	11.7	15.4	16.7	12.5	5.5
RPII		RD02	9.8	5.6	4.6	11.7	19.2	21.9	16.7
RPIII		RD03	18.6	20.9	2.4	4.7	14.9		
RPIV		RD04	9.8	4.6	5.6	11.7	16.7	12.5	19.2
RPV		RH01	5.6	5.3	9.8	4.6	4.0	11.7	
RPVI		RH02	5.6	5.3	9.8	12.0	4.0	4.6	11.7
RPVII		RH03 ~ RH06	9.8	11.7	4.6	16.7	11.2	6.8	10.1
RPVIII		RK01, RK02	5.6	9.8	5.3	4.6	7.2	18.1	11.7

RTs show a descending series for peak insity

[Table 7] Classification of pigment layer from characteristic peaks in silver paints

Groups	Classification	Specimens	RT of characteristic peaks						
SP I		SD01, SD03	4.6	5.6	9.8	11.7	19.2	16.7	18.6
SP II		SD02, SD04	4.6	9.8	5.6	11.7	18.6	19.2	16.7
SP III		SH01	5.6	5.3	9.8	4.6	4.0	11.7	12.5
SP IV		SH02	9.8	5.3	11.7	4.6	16.7	11.2	10.1
SP V		SH03, SH04	9.8	11.7	4.6	5.6	16.7	11.2	10.1
SP VI		SK01, SK02	5.6	9.7	4.6	5.3	7.2	18.1	26.1
SP VII		SK03	5.6	9.8	4.6	5.3	18.1	12.5	11.7
SP VIII		SS01	4.6	18.6	2.4	9.8	4.0	2.8	12.0

RTs show a descending series for peak insity

[Table 8] Classification of pigment layer from characteristic peaks in white paints

Groups	Classification	samples	RTs(min)						
WPI		WD01 ~ WD03	18.7	4.6	20.9	4.7	14.9		
WP II		WD04	9.8	4.6	11.7	19.2	15.3		
WP III		WD05	9.8	4.6	18.6	11.7	16.7	7.3	20.9
WP IV		WH01	15.3	19.2	3.4	4.7	12.0	26.3	17.6
WP V		WH02	9.8	11.7	5.6	4.6	15.3	16.7	
WP VI		WH03	9.8	4.6	11.7	5.6	12.5		
WP VII		WK01, WK02	4.6	18.7	4.7	3.3	20.9	19.2	28.4
WP VIII		WK03, WK04	18.6	4.6	4.7	3.3	20.9	9.8	28.4
WP IX		WK05	18.7	4.6	22.1	20.9	26.7		
WP X		WK06	4.6	5.6	9.8	5.3	18.1	11.7	12.5
WP XI		WK07	4.6	2.4	18.6	19.2	20.9	32.2	
WP XII		WS01	18.7	4.7	20.9	19.2	6.4	26.2	30.2
WP XIII		WS02	9.8	11.7	4.6	5.6	12.5		

RTs show a descending series for peak insity

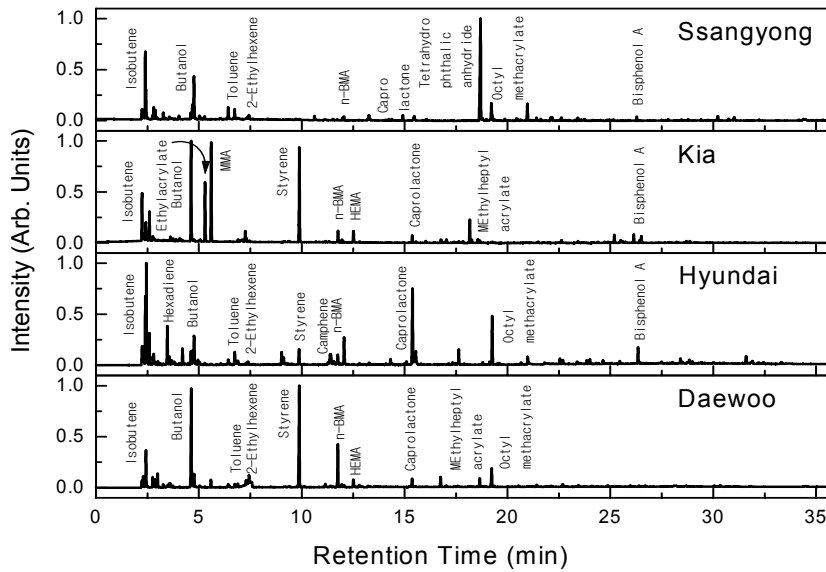
3.3. 혼합층 분석결과

클리어층과 안료층을 혼합한 상태의 혼합층에 대한 열분해크로마토그램의 패턴은 복합적으로 나타나며, 이는 시료를 채취할 때 클리어층과 안료층의 혼합량에 따라 열분해 크로마토그램의 피크세기가 변화되므로 혼합층은 클리어층과 안료층의 분석결과에 비해 일정한 열분해크로마토그램을 얻기 곤란하였다. [Table 2와 4]의 결과에서 보는 바와 같이 혼합층의 열분해크로마토그램에

서 클리어층의 특성피크인 9.8분 부근에 나타나는 피크는 안료층의 특성 피크인 5.6분의 피크에 비해 세기의 차이가 있으며, 2.7분, 2.8분, 2.9분에서 세개의 피크가 나타나는 것이 일반적인 혼합층의 크로마토그램의 패턴으로 확인되었다.

현대 자동차 페인트의 안료층에 대한 특성 피크는 5.6분, 10.1분, 11.2분에서 나타나는 피크로서 클리어층이 없는 WH03 시료와 BH01, BH02, RH01, RH02,

[Fig. 4] Total ion pyrograms of pigment layer in silver paints

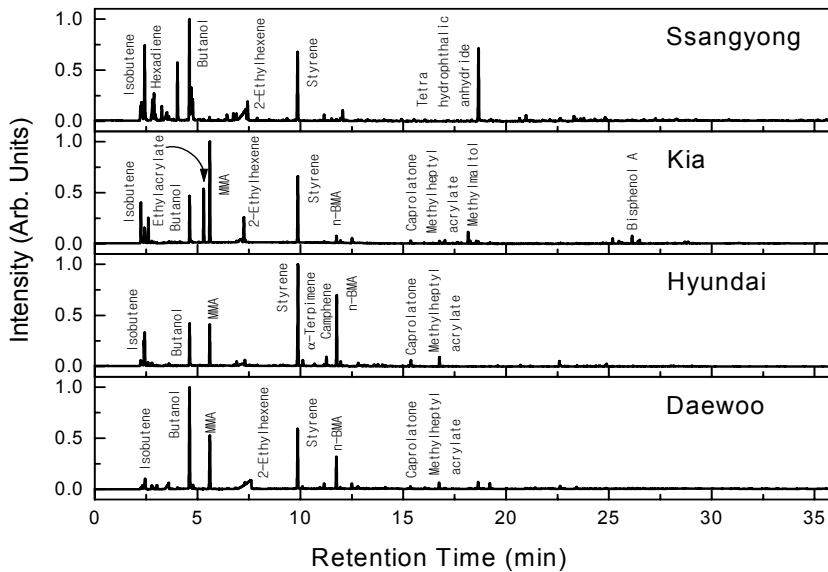


SH01를 제외하고, 공통적으로 관찰되었다. 특히 10.10분, 10.6분, 11.2분에서 3개의 피크가 triplet 형태로 나타나는 것이 현대 자동차 페인트 안료층의 특징이다. 현대의 청색 페인트인 경우 크게 BPX I (BH01), BPX II (BH02), BPX III (BH03~BH08) 세 그룹, 적색 페인트인 경우 RPV (RH01), RPV (RH02), RPVI (RH03~RH06) 세 그룹, 은색 페인트인 경우 SPII (SH01), SPIII (SH02), SPIV (SH03, SH04) 세 그룹, 백색 페인트는 WPIV (WH01), WPV

(WH02), WPIV (WH03) 세 그룹으로 각각 분류되었다.

기아 페인트의 안료층인 경우 백색 페인트를 제외한 모든 크로마토그램에서 5.6분 부근의 피크 검출시간대에서 가장 큰 세기의 피크가 나타났다. 기아의 청색 페인트인 경우 BPX IV (BK01, BK02, BK05), BPX V (BK03, BK04), BPX VI (BK06~BK09) 세 그룹, 적색 페인트인 경우 RPVII (RK01, RK02) 하나의 그룹, 은색 페인트인 경우 SPV (SK01, SK02), SPVI (SK03) 두 그

[Fig. 5] Total ion pyrograms of pigment layer in white paints



룹, 백색 페인트는 클리어층이 있는 시료인 WPVII(WK01, WK02), WPVIII(WK03, WK04), WPIX(WK05), WPX(WK06), WPXI(WK07) 다섯 그룹으로 각각 분류되었다.

쌍용 자동차의 페인트 안료층인 경우 시료의 종류가 적기 때문에 그 특징을 명확히 그룹화할 수 없지만, 은색 페인트는 SPVII(SS01) 하나의 그룹, 백색 페인트는 WPXI(WS01), WPXII(WS02) 두 그룹으로 분류되었다.

4. 데이터 베이스 관리시스템 (DBMS)의 구성 및 적용

4.1. 시스템의 구성

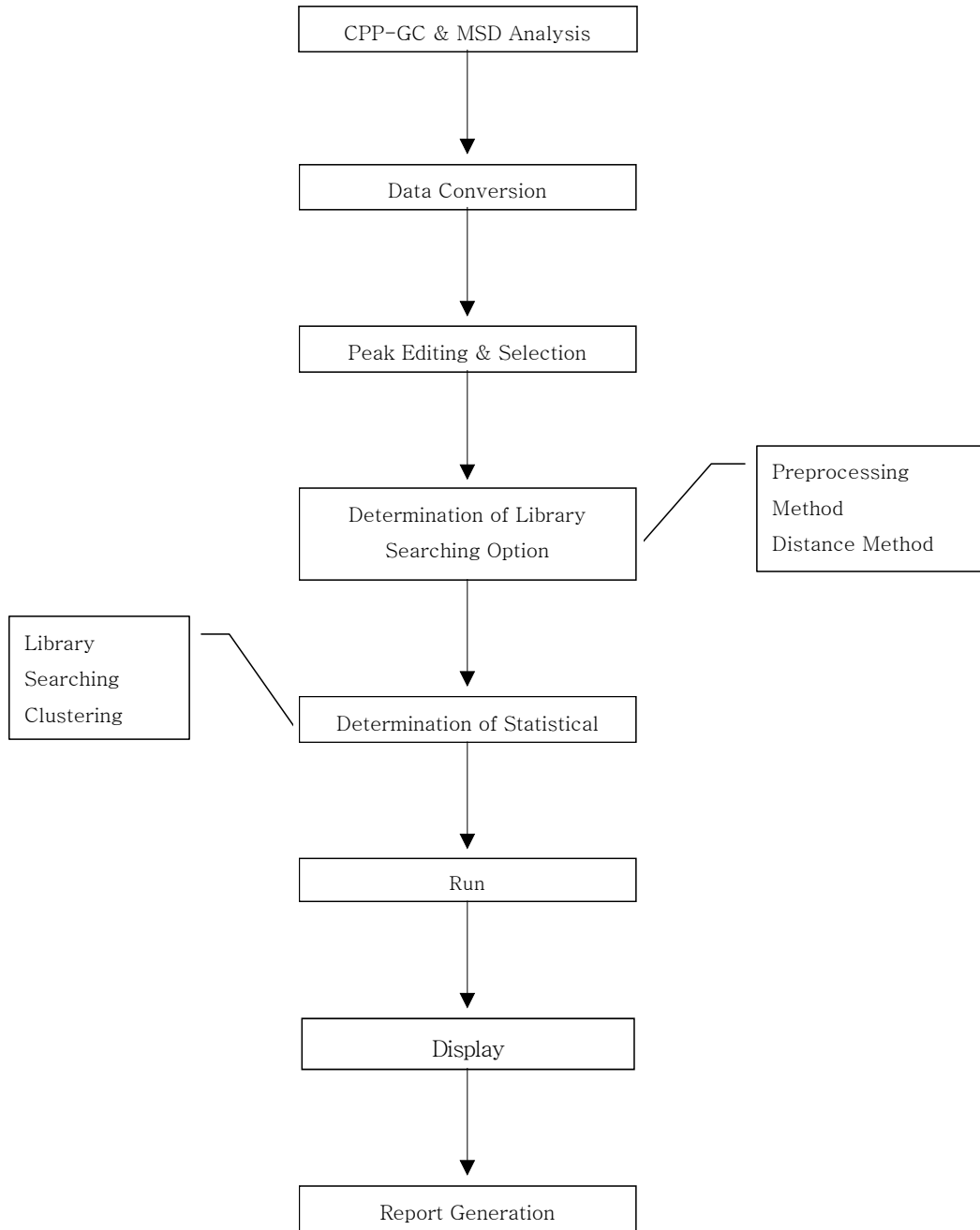
개발된 pattern recognition system은 전체적으로 PGC 데이터를 통계처리가 가능한 형태로 변환하는 데이터 변환 시스템, 데이터를 분석하고, 유효한 피크를 선택할 수 있는 각종 기능을 제공하는 데이터 분석 및 피크 선택 모듈, 개체식별을 위한 통계 및 시각화 기능을 제공하는 통계처리 시스템, 마지막으로 PGC 분석결과를 저장하고 검색가능한 DBMS의 4가지 영역으로 구성하였다. 이러한 기본적인 구성을 중심으로 본 연구 내용인 차량 페인트의 개체 식별을

위한 절차는 [Fig. 6]과 같은 방식으로 수행된다. 즉 차량 페인트를 CPP-GC와 MSD로 분석한 후, 분석 데이터의 특징적인 사항들을 파악하고, 각각의 특징을 기초로 데이터 해석 및 변환을 한다. 변환한 데이터를 library searching, clustering, discrimination 등의 다양한 방법들을 사용하여 기본적으로 미리 DB에 저장한 표준 페인트 시료의 분석 데이터와 일련의 통계처리 작업을 시행하여 미지시료인 페인트에 대한 개체 식별의 통계처리 결과를 도출한다.

4.2. 프로그램 구성

페인트 분석데이터의 DB 구축에 필수적으로 요구되는 파일이름, 페인트, 차량구분, 차량부위, 색상분류, 제조회사, 분석법, 제조공장, 공장지역, 적용차종, 적용회사, 제조일자, 도막층구분, 도막층색상, 도막층구성안료, 도막층구성수지로 총 16항을 항목(field)을 설정하였으며, 전체 항목은 시료에 대해 하나의 레코드(record)로 인식하도록 구성하였다. [Fig. 7]는 프로그램의 메인 창(main view)으로 왼쪽 상단에 미지시료의 데이터 작업, 왼쪽 하단에 표준시료의 library 작업, 오른쪽 상단에 시료의 크로마토그램의 보기 창, 오른쪽 하단에 데이터 파일에 관한 정보의 추가 및 편집작업을

[Fig. 6] Systematic analysis of automotive paints



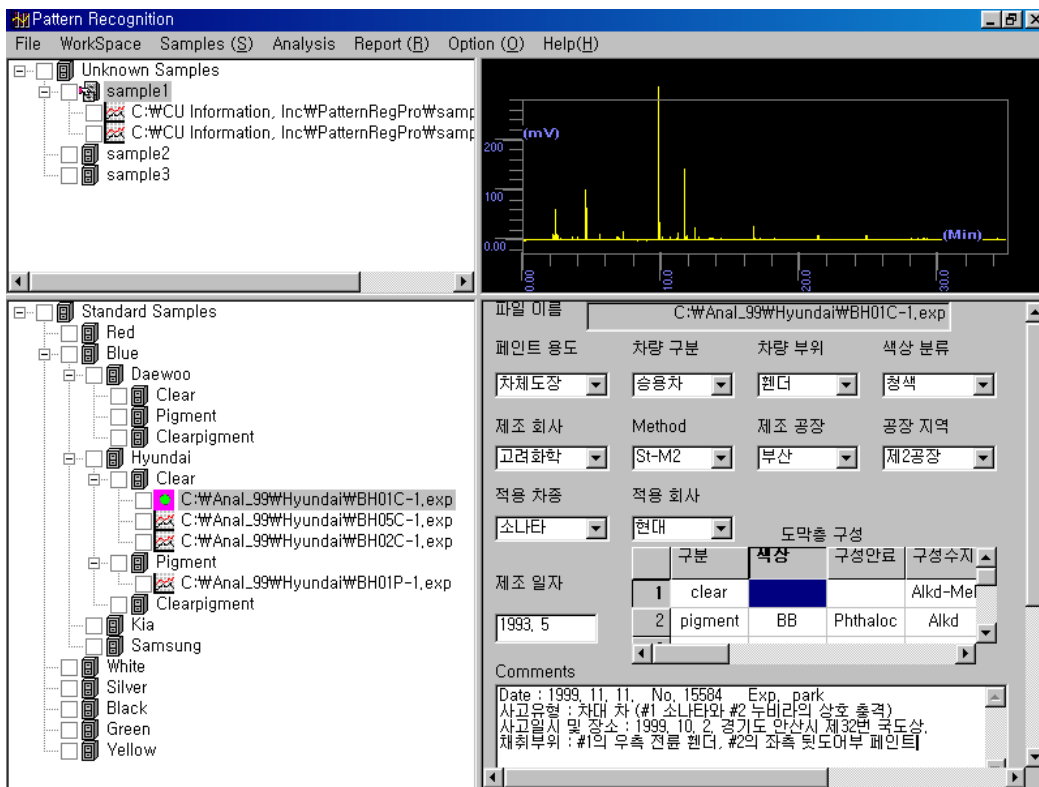
효율적으로 할 수 있도록 4개의 작업창 (workspace)을 동시에 볼 수 있게 구성하였다. DB구축시 분석데이터의 파일 추가는 library에 하나의 개체(entry)를 추가하는 방식이 아니라 [Fig. 7]의 왼쪽 창에 나타난 것처럼 입력하고자 하는 데이터가 속해 있는 경로(path)를 인식하는 방식으로 파일 추가 기능을 설계하여 프로그램의 메인 환경과 분석 데이터의 효율적인 개별화 관

리를 하고자 하였다.

4.3. 통계처리 및 변수설정

Analysis Option 및 데이터 변환변수 설정 : Tolerance 변수값을 조절해서 기준 크로마토그램에 대해 동일한 피크로 인식하는 RT 또는 RRT 범위를 지정할 수 있으며, 크로마토그램의 통계처리시 RT 또는

[Fig. 7] Main View of Pattern Recognition Program.



RRT기준으로 통계처리 계산할 것인지, 또한 전체 피크(total peak) 또는 선택된 피크(selected peak)를 대상으로 통계처리할 것인지를 선택할 수 있도록 구성하였다. 또한, 시료에 따라 PGC분석시 RT 분석구간(run time)이 기존의 DB 데이터의 RT 분석구간과 다르게 분석될 경우를 감안하여 이런 경우 데이터베이스 검색시 발생하는 오류를 줄이기 위해 통계처리하고자 하는 RT 구간을 일괄적으로 설정할 수 있도록 유효 피크 구간 설정을 추가하였다.

일반적으로 GC분석시 결과의 정확도와 신뢰도를 향상시키기 위해 첨가하는 ISTD는 PGC분석시에는 ISTD의 양을 정확하게 맞추어 시료와 혼합하여 분석하기가 사실상 매우 어렵고, ISTD 자체의 열분해로 인해서 PGC의 경우 ISTD에 의한 비교분석법이 GC에 비해 활용도가 높지 않다. 그러나, 정도관리(Quality Control)차원에서 열분해기체크로마토그램의 통계처리에서도 어떤 기준점이 필요하므로, 차량 페인트 분석시 모든 페인트분석의 크로마토그램에서 공통적으로 나타나는 가장 높은 세기의 피크를 ISTD로 지정할 수 있도록 하거나, 제일 처음 또는 마지막 피크를 ISTD로 지정할 수 있도록 하여 분석시 조금씩 차이가 날 수 있는 time 보정 차원에서 ISTD를 이용하였고, 정량분석에 이용하는 ISTD개념과 달리 relative area 또는 relative

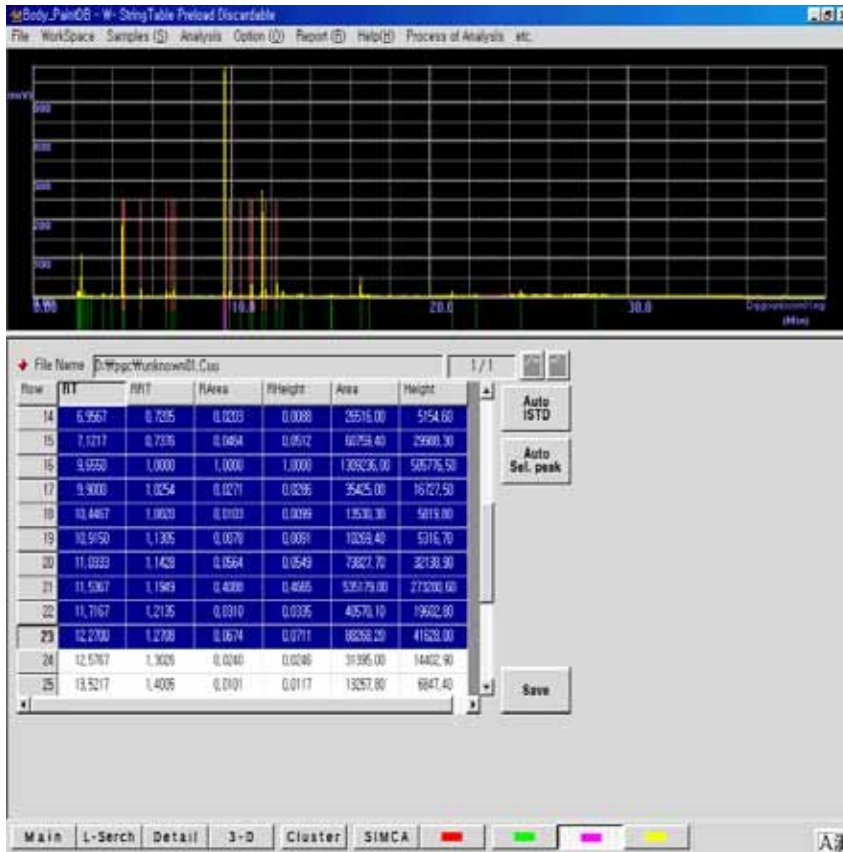
height는 time에 대한 보정만 한 통계처리 결과이다. 또한, 이 피크 외에 특징적으로 나타나는 피크를 ISTD로 지정하면 일괄적으로 데이터베이스의 모든 데이터가 이 피크를 ISTD로 인식하여 RRT로 전환가능하도록 설계하였다.

크로마토그램의 피크 분석(Peak Editor) : 이 기능을 이용하여 [Fig. 8]과 같이 ISTD 지정, RT/RRT 변환, 통계처리할 피크의 지정/취소 등 통계처리를 위한 실질적인 준비단계의 작업을 수행할 수 있다. 특정 피크 지정기능을 부여하여 통계처리시 원하는 피크 몇 개의 선택적으로 검색가능하게 하였고, 또한 특정 피크를 통계계산에서 삭제할 수 있는 피크 취소기능도 포함시켰다.

Library Search Option 및 Data Matrix 구성 : 크로마토그램 데이터의 통계처리시 데이터 간의 거리를 계산할 때 사용하는 기능으로 euclidian distance, root mean distance, root mean average distance의 함수를 사용하였다. Data Matrix 에서 Use Worked File 선택메뉴는 각각의 항목에 입력한 option의 정보를 하나의 표준화된 Method로서 파일로 저장할 수 있으며, check하면 항상 특정한 통계처리방법을 사용할 수 있다.

Result Generation : Analysis에서 Library

[Fig. 8] Peak Editor for GC chromatograms



Search를 클릭하면 Matrix를 구성할 수 있으며, Run을 수행하면 DB 검색한 결과를 볼 수 있다. 비교된 데이터들은 Distance를 기준으로 정렬되어 있으며, 거리의 값이 작을수록 유사한 데이터이다. Distance 이외에도 Tot. Peak (Total peaks), Mat. Peak (Matched Peaks), Miss. Peak (Missed Peaks), Diff. Peak

(Difference Peaks), Match Value (intensive Peak Matching Value) 등의 정보를 참조할 수 있다.

4.4. 적용 및 고찰

응용사례 1 : 차량 페인트 미지시료를 현미경으로 관찰한 결과 적색 페인트와 차량

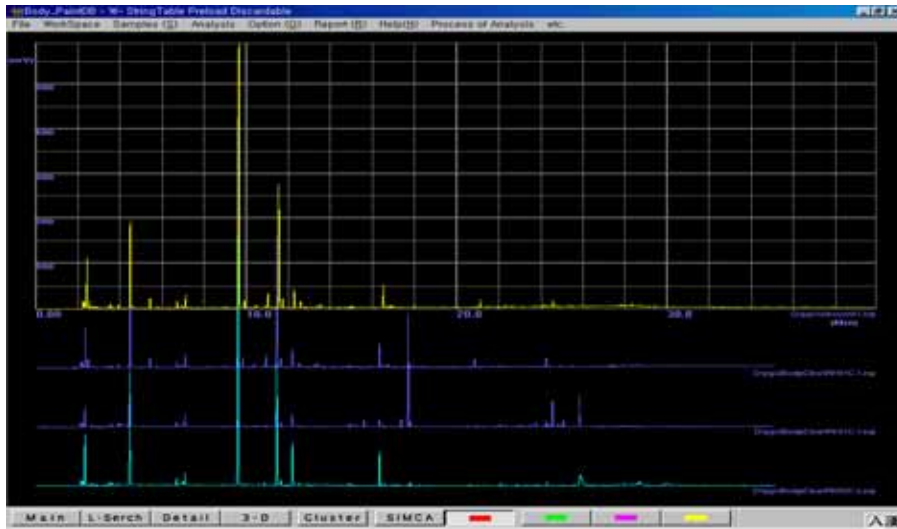
용 코팅 외장재로 사용하는 무색 투명한 클리어층 수지가 혼재된 것을 확인할 수 있었고, 이런 알고 있는 정보에 기초하여 DBMS를 구축한 데이터의 측정조건과 동일한 방법으로 CPP-GC을 이용하여 클리어층 수지를 분석하고 자료 변환 후 Pattern Recognition System에 적용하여 검색하였다. 클리어층에 대한 기본적인 자료 조사를 통한 정보 및 크로마토그램의 보이기 기능에서 미지시료의 크로마토그램의 특징적인 패턴을 미리 분석하였으며, [Fig. 8]에서 이러한 미지시료에 대한 분석 작업을 행하기 위한 peak editor하는 과정을 볼 수 있다. 상단부분의 크로마토그램의 보이기 기능에서 알 수 있듯이 클리어층 수지에 일반적으로 공통적으로 나타나면서도 9.5~10분 사이에 가장 세기가 높은 스티렌(styrene)의 피크를 ISTD로 지정하였고, 특징점으로 볼 수 있는 4.4분에서 12.4분 사이에서 대다수의 피크가 밀집된 것을 고려하여 이 구간을 selected peak기능을 이용해 DB에 있는 모든 데이터와 4.4분에서 12.4분 사이에 나타나는 피크를 위주로 비교분석하도록 설정하여 통계처리하였다. 가장 보편적인 Euclidian distance의 통계처리 함수를 사용하고, Tolerance 25에 RRT 기준인 relative height mode로 통계처리 계산한 Data Matrix를 확인할 수 있다. 테이블에 나타난 순위중에 제일 가까

운 값을 보이는 몇 개의 데이터를 추출하여 크로마토그램을 비교 분석한 결과가 [Fig. 9]과 같다. 육안으로도 확인할 수 있듯이 9.5분부터 12.5분 사이에 나타나는 피크가 미지시료의 특징적인 피크임을 알 수 있으며, 그 외 나머지 미세 피크에서도 차이점을 확인할 수 있었다.

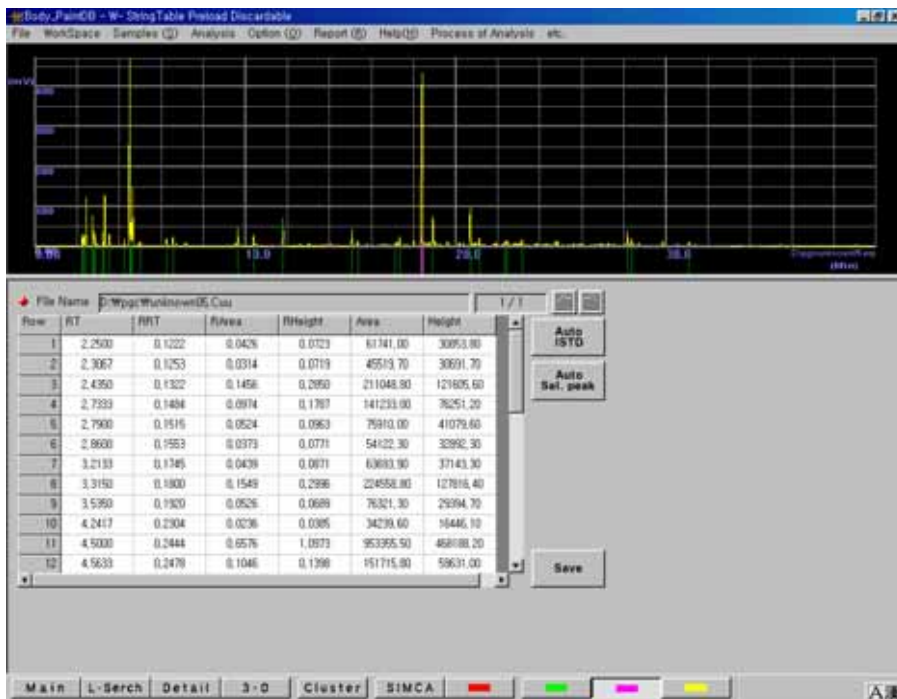
따라서, 적색 페인트의 클리어층에 대한 DB 데이터의 군집분석 결과, RH01C는 다른 데이터에 비해 개별성이 높았으며, 적색 페인트의 클리어층 수지인 미지시료에 대한 검색 결과 가장 높은 유사도를 보이는 RH01C의 결과에 대한 정확도를 확인할 수 있었다. 기본적인 페인트 자료 조사를 통한 정보를 통해 RH01C는 색상 코드가 ZF, 색상명이 Sahara Red로 주로 승합차량인 그레이스 및 승용차량인 엑센트 차량의 차체 도장에 사용되는 것이 확인되었다.

응용사례 2 : 차량 페인트 미지시료를 현미경으로 관찰한 결과 백색 페인트임을 확인할 수 있었고, DBMS를 구축한 백색 페인트 전체 데이터의 측정조건과 동일한 방법으로 CPP-GC를 행하여 자료 변환 후 Pattern Recognition System에 적용하여 클리어층이 도장된 것이 백색 페인트인 경우 명확히 확인되지 않기 때문에 DB 구축된 백색 페인트를 검색하여 보았다. 분석한 페인트 시료에 대한 크로마토그램은 [Fig. 10]와 같다. 특징적인 피크가 18.4분에 나

[Fig. 9] Comparison with chromatograms relatively similar to clearcoats of unknown red paint sample



[Fig. 10] Chromatogram of Topcoats in Unknown White Paint Sample



타나는 것을 확인하여 이 피크를 RRT분석을 위한 ISTD로 지정하였다. 모든 백색 페인트의 안료층 DB 그룹의 데이터에 대해 검색한 결과가 [Fig. 9]에 나타나 있다. 테이블에서 확인되는 것처럼 미지시료는 WK02 페인트의 안료층과 가장 높은 유사도를 나타냈으며, WK02 페인트는 색상 코드 PH, 색상명이 Phola White으로 주로 기아자동차 아벨라 승용차량의 차체 도장용 페인트임이 확인되었다.

5. 결 론

용의차량 추적 시스템의 기초연구로서 개발한 Pattern Recognition System을 이용하여 4개 색상 73종 페인트에 대해 CPP-GC를 이용하여 분석한 데이터를 기초로 차량 페인트의 PGC 크로마토그램에 대한 DBMS를 구축하고, 시스템에 미지시료의 데이터를 입력하여 적용 및 검색한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페인트의 색상분류와 도막층분류(클리어층 또는 안료층)에 대한 현미경 검사를 통한 기본적인 정보를 수집하여 기존의 표준 시료의 DB에 대해 검색 범위를 결정하고, PGC 데이터 자체를 일차적으로 특징적인 패턴위주로 정확히 분석한 후 여러가지 library searching 변수 및 함수 설정을 변화시켜 크로마토그램 데이터의 개별적인 특이성에 초점을 두고 통계처리한 결과 정확도와 신뢰도가 높은 검색 결과를 얻을 수 있었다.
2. 페인트의 DB검색시에 DB 그룹에 대한 미지시료의 상대적인 상관관계 또는 기본적으로 DB 그룹내에서 데이터간의 상관관계를 clustering analysis와 SIMCA를 이용하여 파악할 수 있었으며, 이러한 군집분석 결과 페인트의 클리어층인 경우에는 회사별로 다소 군집화하는 경향이 있었으나, 전체적으로 회사별, 색상별, 도막층별로 데이터간의 특이적인 개별성이 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. Grote, *Anal. Chem.*, 36, 1206(1964).
2. J. K. Haken and T. P. McKay, *Anal. Chem.*, 45, 1251(1973).

3. W. O. Stewart Jr., *J. AOAC*, 59, 35(1976).
4. H. Nakagawa, Y. Matsushita, S. Tsuge, *Polymer*, 28, 1512(1987).
5. H. Nakagawa, S. Wakatuka, S. Tsuge, T. Koyama, *Polym. J.*, 20, 9(1988).
6. B. W. Schultz and T. P. Perros, *J. AOAC*, 58, 6(1975).
7. T. P. Wampler, G. A. Bishea, W. J. Simonsick, *J. Anal. Appl. Pylorysis*, 40, 41(1997).
8. K. Ettore and P. F. Varadi, *Anal. Chem.*, 34, 7(1962).
9. J. C. West, *J. Polymer Sci.(Symposium)*, 49(1975).
10. T. A. Brettel and R. Saferstein, *Anal. Chem.*, 67, 273R(1995).
11. 조창희 외 4인, *Yakhak Hoeji*, 42(6), 545(1998).
12. J. Cho et al, *Analytica Chimica Acta*, 348,303(1997).
13. 김성한 외 4인, *Korean J. Food Sci. Technol.* 25(4), 373(1993).
14. D.-S. Lee et al, *Analytica Chimica Acta*, 358, 163(1998).
15. K. Tanaka et al, *Journal of Forensic Sciences*, 39(2), 500(1994).
16. R. Goodacre & D. B. Kell, *Current Opinion in Biotechnology*, 7, 20(1996).
17. M. R. Anderberg, *Cluster Analysis for Applications*, NewYork, Academic Press(1973).
18. T. Calinski & J. Harbasz, *Communications in Statistics*, 3, 1(1974).
19. L. L. McQuitty, *Similarity Analysis by Reciprocal Pairs for Discrete and Continuous Data, Educational and Psychological Measurement*, 17, 207(1966).
20. A. J. Scott & M. J. , *Journal of American Statistical Association*, 77, 341(1982).
21. M. A. wong & T. Lane, *Journal of Royal Statistical Society, Series B*, 45, 362(1983).