

형광 X-선 스펙트럼의 잡음 특징 분석

이재환^{1*}, 천선일¹, 양상훈¹, 박동선²
¹전북대학교 전자정보공학부, ²IT융합연구센터

Noise Characteristic Analysis of X-Ray Fluorescence Spectrum

Jaehwan Lee^{1*}, Sunil Chon¹, Sanghoon Yang¹ and Dong Sun Park²

¹Div. of Engineering Electronic and Information, Chonbuk National University,
²IT Convergence Research Center, Chonbuk National University

요 약 형광 X-선 스펙트럼을 분석 방법은 RoHS 성분 및 중금속 함량 분석 등 여러 분야에 응용이 가능하며 비교적 빠른 시간 안에 함량 분석 결과를 얻을 수 있다. 형광 X-선 스펙트럼에는 잡음 및 여러 요인이 포함되어 있어 분석 정확도를 떨어뜨린다. 본 논문에서는 여러 요인 중 잡음의 특징을 분석하여 형광 X-선 스펙트럼 분석의 정확도를 높이고자 한다. 형광 X-선 스펙트럼은 산탄잡음(푸아송 잡음)의 특징을 가지고 있으며, 따라서 작은 신호에서는 잡음의 크기가 상대적으로 크고, 큰 신호에서는 잡음의 크기가 상대적으로 작은 특징을 가지고 있다. 기존에 잡음을 분석하고 제거하는 방법 및 알고리즘은 이러한 특징을 반영하지 않은 일반적인 목적으로 사용되는 방법으로 일반적인 알고리즘을 사용하여 잡음을 제거하게 되면 왜곡된 결과를 얻게 된다. 정확한 잡음 분석을 기반으로 효율적인 잡음 제거 알고리즘을 설계할 수 있고, 또한 높은 정확도의 원소 함량 분석 결과를 기대할 수 있다.

Abstract X-ray fluorescence spectrum analysis method can be applied in many areas, including concentration analysis of RoHS elements and heavy metals etc. and we can get analysis results in a relatively short time. Because X-ray fluorescence spectrum has noises and several artifacts that lowers the accuracy of the analysis. This paper analyzes the characteristics of the noise of the X-ray fluorescence spectrum to increase the accuracy of analysis. X-ray fluorescence spectrum have the characteristics of shot noise (Poisson noise), so the noise size is relatively large in the small signal portion and the noise the size is relatively small in the large part of the signal. Existing methods of analysis and to remove noises is a method for general purposes algorithm. Since these algorithm does not reflect these noise characteristics, we get distorted analysis result. We can design efficient noise remove algorithm based on the accurate noise analysis method, and we expect high accuracy results of the elemental concentration analysis result.

Key Words : X-Ray Fluorescence, Spectrum, Poisson Noise

1. 서 론

최근 모 환경단체가 홍콩 내 100여개의 장난감과 문구에서 휴대형 X-선 기계를 사용하여 상품의 중금속 함량을 검사하였다. 그 결과 23가지 장난감과 문구용품에서

중금속 납(Pb), 안티몬(Sb), 비소(As), 크롬(Cr), 수은(Hg) 등이 검출되었다. 특히 납은 아이들의 중추신경에 해를 입혀 지적능력을 떨어뜨릴 수 있는 치명적인 독소이다. 현재 전 세계적으로 환경문제, 농식품 잔류농약, 잔류 중금속 및 아동용 장난감의 중금속 검출 등 각종 중금속

본 논문은 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국 연구재단의 지원과 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

*Corresponding Author : Dong Sun Park

Tel: +82-63-270-2465 email: stapler75@gmail.com

접수일 12년 04월 03일

수정일 12년 05월 01일

게재확정일 12년 05월 10일

및 환경에 대한 문제가 이슈가 되어 허용 기준치 이하의 함량을 인증하는 각종 제도 제정 및 캠페인을 통해 문제를 해결하기 위한 노력이 활발히 이루어지고 있으며, 형광 X-선 분석은 이러한 중금속 및 잔류농약 등을 검출할 수 있는 비 파괴적인 방법으로 비교적 빠른 시간 내에 분석할 수 있는 유용한 분석기술이다.

측정할 시료에 0.006 ~ 10nm 사이의 파장의 X-선을 조사하여 시료를 구성하고 있는 원자들이 충분한 에너지를 받으면 들뜬 상태(excited state)가 되었다가 다시 기저 상태(ground state)로 전이 할 때 그 원자의 고유한 특성을 반영하는 2차 X-선이 발생되는데 이를 형광 X-선이라 한다[1-7].

이때 발생된 에너지를 레벨에 따라 계수하여 레벨 채널의 히스토그램, 곧 에너지별 카운트 스펙트럼을 얻게 된다.

형광 X-선 스펙트럼을 분석함으로써 시료를 구성하는 물질의 종류와 그 농도를 비파괴적으로 짧은 시간에 정확하게 얻을 수 있으며, 앞에서 언급한 바와 같이 활용 분야로는 RoHS 원소 함량 분석, 고대 유물의 구성 성분 및 함량 분석, 중금속 원소 함량 분석, 토양 및 토질 분석 등에 응용될 수 있다[8-10].

형광 X-선 스펙트럼 분석은 짧은 시간에 정확한 분석 결과를 얻는 것을 목표로 한다. 형광 X-선 스펙트럼에는 원소의 형광 X-선 피크 신호 외에 잡음, 배경신호, Escape 피크, Sum 피크, 중첩 피크 등이 존재하고 있어 분석의 정확도를 떨어뜨리는 요인으로 작용한다[1].

본 논문에서는 분석의 정확도를 떨어뜨리는 여러 요인 중 잡음의 특징을 분석하여 형광 X-선 스펙트럼의 분석 정확도를 높이는데 기여하고자 한다.

형광 X-선 스펙트럼은 푸아송 분포의 특징을 가지고 있으며 따라서 스펙트럼에는 산탄잡음(푸아송 잡음)의 특징이 나타나게 된다[1,11].

형광 X-선 스펙트럼에는 검출기의 검출 효율 특징, 함유된 원소의 함량 등으로 인하여 작은 신호와 큰 신호가 복합적으로 나타나게 되며, 산탄잡음(푸아송 잡음)의 특징으로 인하여 작은 신호에는 상대적으로 큰 잡음이 나타나게 되고, 큰 신호에서는 작은 신호 부분에서보다 잡음의 크기가 크지만 신호의 크기가 잡음의 크기보다 훨씬 크게 되어 상대적으로 잡음이 거의 나타나지 않는 것처럼 보인다.

형광 X-선 스펙트럼 내에 나타나는 산탄잡음은 형광 X-선 신호의 산탄잡음, 배경 신호의 산탄잡음, 전자에 에너지 레벨 변화 시 나타나는 산탄 잡음 등이 있다[11].

기준에 잡음을 분석하거나 제거하기 위해 사용되는 방법으로는 푸리에 변환을 이용한 분석[1], DWT를 이용한

분석 및 제거[12-18], 이동평균 필터[19], Savitsky Golay(SG) 필터[20-22], 가우시안 필터[23] 등 필터를 이용한 잡음 제거 방법이 있다.

푸리에 변환을 이용한 잡음 분석은 주파수 특징만을 관찰하기 때문에 신호 주파수와 잡음 주파수의 뚜렷한 특징을 구분하기 어렵고, 백색 가우시안 잡음과 비슷하게 전 채널의 주파수 성분을 모두 포함하고 있어 잡음과 신호의 주파수를 정확하게 분리하기 어려운 문제를 안고 있다.

웨이블릿을 이용한 잡음제거는 기본적으로 신호와 잡음의 관계가 두 가지 가정 아래 진행된다. 1. Noise의 세기는 신호의 세기보다 작다. 2. Noise는 빠르게 변화하는 값으로 고주파수 성분을 가지고 있다. 즉 신호의 대부분의 성분은 저주파수 성분으로 구성되어 있다.

웨이블릿 기반 잡음 제거 기법들은 신호와 잡음을 구별하기 위해 웨이블릿의 다중해상도 분석 특성을 이용한다. 고주파수 성분 값들 중에서 잡음 성분을 구별하는 문턱값(Threshold)을 정의한다.

이동평균 필터, SG 필터, 가우시안 필터 등 필터를 이용한 잡음 제거 방법은 잡음의 특징이 백색 가우시안 잡음일 때 좋은 성능을 얻을 수 있다. 이러한 필터들은 특정 윈도우 내에서 가중치값을 이용한 컨벌루션 연산을 이용하여 필터링하기 때문에 중간에 값자기 튀는 값(이상값, Outlier)들이 존재할 때 영향을 받아 왜곡된 결과를 얻을 수 있다.

형광 X-선 스펙트럼 내에는 작은 신호와 큰 신호가 복합되어 나타나며, 푸아송 분포의 특징으로 작은 신호는 상대적으로 작은 SNR을 가지게 되며, 백색 가우시안 잡음이 더해진 다른 신호보다 이상 잡음이 나타날 확률이 더 높게 된다. 이러한 특징은 작은 신호를 분석하여 함유된 원소의 농도를 계산할 때 결과값의 정확도를 떨어뜨리는 요인이 된다.

정확한 잡음 분석 결과를 기반으로 효율적인 원본 신호 복원 알고리즘을 설계할 수 있고, 이러한 알고리즘을 이용하여 작은 신호 부분에서 높은 정확도의 분석 결과를 기대할 수 있다.

2. 형광 X-선 스펙트럼의 수학적 모델링

형광 X-선 스펙트럼은 자연 발생적 계수 프로세스의 통계적 특징을 가진다. 형광 X-선 에너지가 검출기에 도착하는 임의의 사건은 제한적인 시간 안에서 관찰되므로 이러한 프로세스에서 ‘실제’ 카운트 수가 N_0 일 때 N 개의 기대 카운트 수가 관찰될 확률은 푸아송 분포[24]에

의하여 주어진다[1, 11].

$$P(N, N_0) = \frac{N_0^N}{N!} e^{-N_0} \quad (1)$$

각 채널의 카운트 수는 이러한 푸아송 분포에 따라서 주어지게 된다. 푸아송 임의의 수에서 표준편차는 실제 카운트 수의 제곱근 값과 같다.

$$\sigma_{N_0} = \sqrt{N_0} \quad (2)$$

시료의 표준편차는 실제 표준 편차값의 평가값이며 따라서 관찰된 카운트 수의 제곱근 값으로 구할 수 있다.

$$s_N = \sqrt{N} \approx \sigma_{N_0} \quad (3)$$

형광 X-선 스펙트럼의 각 채널은 위와 같은 푸아송 분포를 따르기 때문에 각 채널의 카운트 값은 수식 (3)의 표준편차 분포를 가지는 임의의 값이 나타난다. 따라서 각 채널은 카운트 값의 제곱근에 비례하는 잡음 크기를 가지게 되며 이를 푸아송 잡음, 또는 산란잡음이라 한다.

산란잡음은 형광 X-선 신호, 배경 신호, 리드아웃(Readout: 아날로그 에너지값을 디지털 에너지값으로 바꿈) 등에서 발생할 수 있으며, 각 채널의 잡음은 아래와 같은 수식을 따른다[11].

$$\sigma_N = \sqrt{\sigma_{N_0}^2 + \sigma_B^2 + \sigma_R^2} \quad (4)$$

형광 X-선 스펙트럼은 푸아송 분포의 특징을 가지고 있기 때문에 신호의 세기가 커질수록 신호대 잡음비(SNR)가 커지는 특징을 가지게 된다. 실제 카운트 수가 커지는 증가율이 잡음의 크기인 제곱근 값의 증가율보다 크게 되어 신호의 크기가 커질 때 상대적으로 채널의 SNR은 커지게 된다.

하지만 형광 X-선 스펙트럼에는 검출기의 검출 효율, 함유된 원소의 함량에 따라 에너지 레벨에 따른 검출 수에 차이가 생겨 작은 카운트 수와 큰 카운트 수가 복합적으로 나타난다.

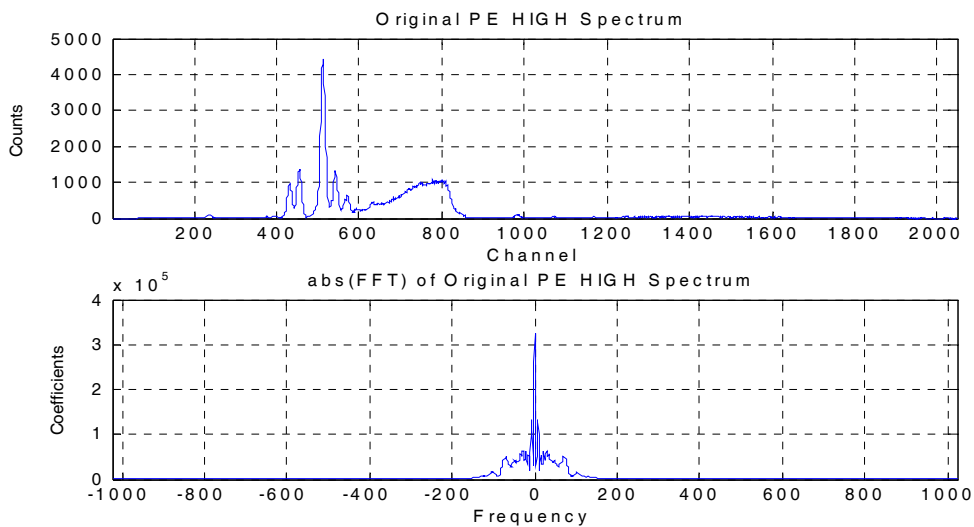
따라서 큰 카운트 수를 가진 신호는 큰 SNR을 가지는 반면, 작은 카운트 수를 가진 신호는 상대적으로 작은 SNR을 가지게 되어 분석의 정확도를 떨어뜨리는 요인이 된다.

3. 실제 스펙트럼의 잡음 분석 결과

모의 실험 및 데이터 확인은 MATLAB을 이용하여 진행하였다.

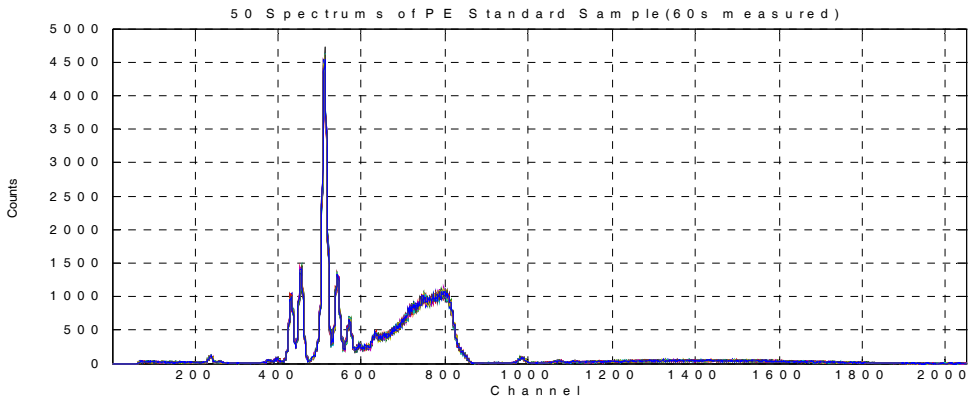
PE_High(크롬(Cr 24) : 1003ppm, 브롬(Br 35) : 1100ppm, 카드뮴(Cd 48) : 300ppm, 수은(Hg 80) : 1100ppm, 납(Pb 82) : 1100ppm) 표준시편을 100초 측정 한 형광 X-선 스펙트럼에 대한 이산 푸리에 변환 결과는 그림 1과 같다.

스펙트럼의 이산 푸리에 변환 결과를 살펴보면 주요한

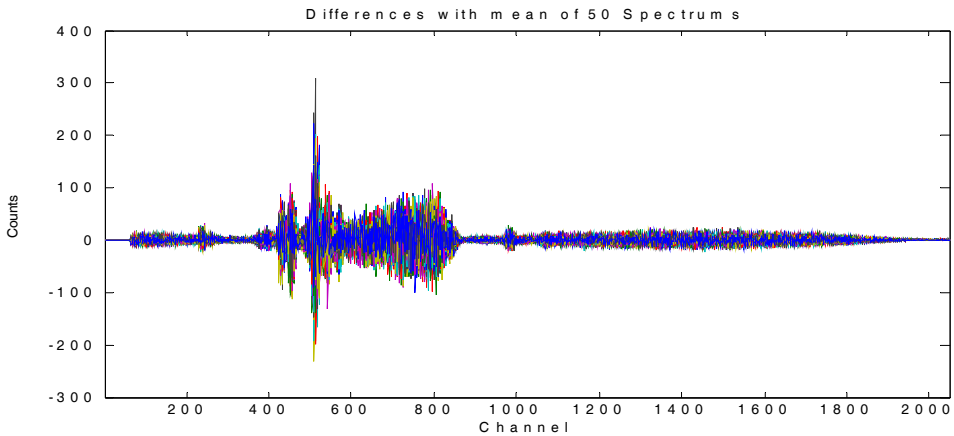


[그림 1] PE_High 표준시편에 대한 100초 측정 XRF 스펙트럼과 이산 푸리에 변환 결과

[Fig. 1] XRF spectrum of PE_High standard sample measured 100 seconds and the result of discrete fourier transform



[그림 2] 100초씩 50회 측정된 PE_High 스펙트럼
 [Fig. 2] PE_High Spectrum measured 100 seconds with 50 counts



[그림 3] 50개 스펙트럼의 평균값과의 차이값
 [Fig. 3] The differences with mean of 50 XRF spectrum

신호의 주파수 성분은 주로 저주파 쪽에 모여있고, 백색 잡음과 비슷하게 전 주파수 대역에 걸쳐 잡음의 주파수 성분이 분포하고 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 단순히 주파수 도메인으로 변환하여 고주파 대역의 잡음 성분을 제거해도 저주파 대역에서 신호의 주파수 성분과 잡음의 주파수 성분이 동시에 존재하기 때문에 완벽한 잡음제거가 어렵다.

스펙트럼 도메인에서 잡음의 분포 및 특징을 확인해 보기 위해 PE_High 표준시편을 100초씩 50회 측정된 결과와, 각 채널별 평균값과의 차이값을 살펴보면 그림 2, 그림 3과 같다.

50개 스펙트럼의 잡음의 특징을 살펴보면 신호가 작은 부분에서는 잡음도 작지만 신호가 큰 부분에서는 잡음의 크기도 커지고 있음을 확인할 수 있다. 해당 잡음이

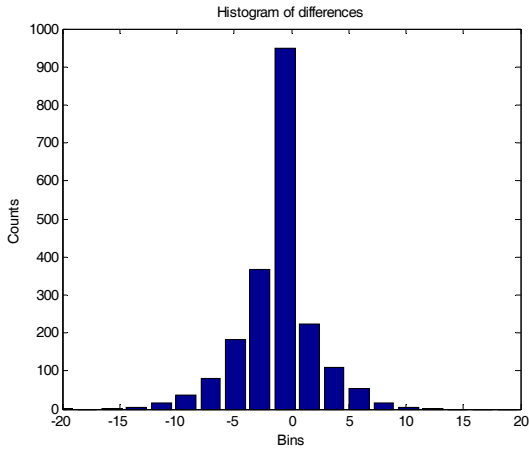
산탄 잡음인지 확인하기 위하여 원소의 피크 신호가 있는 채널의 평균값과 채널 값들의 표준편차 값을 비교해 보면 아래 표와 같다.

[표 1] 실제 스펙트럼의 채널별 산탄잡음
 [Table 1] Shot noise of Each Channel in real XRF spectrum

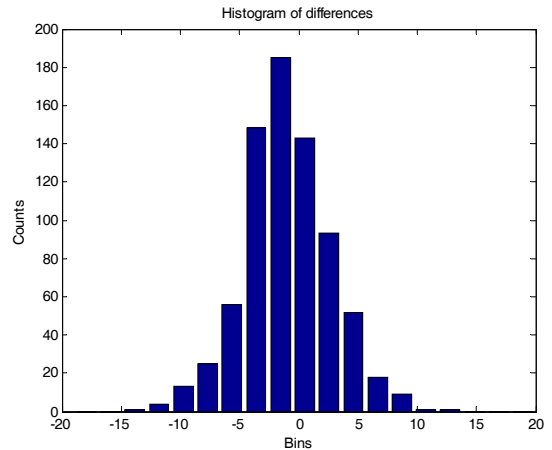
채널 번호	채널 평균의 제곱근(\sqrt{N})	채널 값들의 표준편차(σ_N)
273	2.78	2.89
529	17.23	17.99
597	15.94	18.03
860	4.49	3.91
1600	5.52	4.34

표를 통해서 각 채널의 제공근 값과 50개 채널의 표준 편차 값이 유사함을 확인할 수 있으며 각 채널이 푸아송 분포를 따라 산탄 잡음이 포함되어 있음을 분석할 수 있다. 임의로 가우시안 신호를 생성하고 가우시안 곡선 신호에 산탄잡음을 추가하여 원본 신호와 차이값의 히스토그램 분포를 살펴보면 그림 4와 같이 Cauchy 분포 형태를 띠고 있음을 확인할 수 있다.

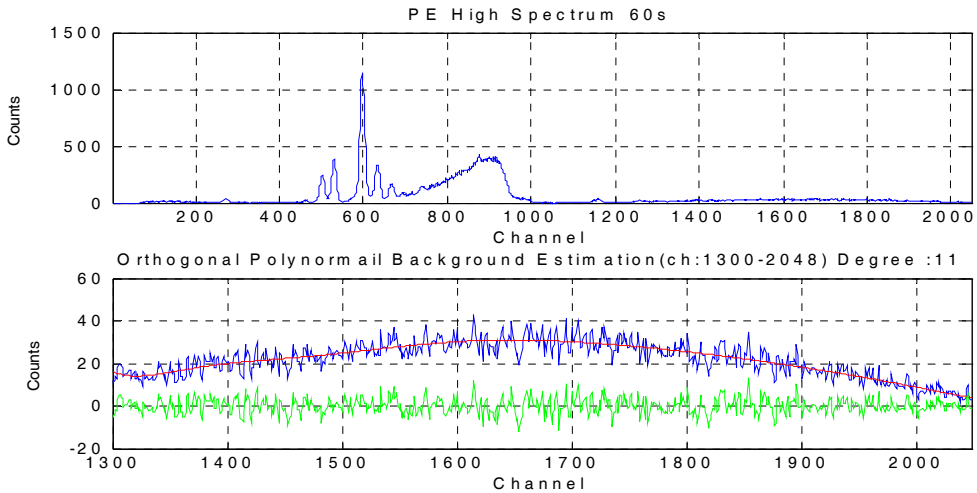
실제 XRF 스펙트럼의 잡음 분포형태를 살펴보기 위하여 대각 다항회귀(Orthogonal Polynomial Regression) 방법을 이용하여 실제 측정된 PE_High 의 스펙트럼에서 형광 X-선 신호가 없는 배경 신호 부분만을 유추하여 차이값의 히스토그램 분포를 살펴보면 그림 5, 그림 6과 같이 동일하게 Cauchy 분포 형태를 가지고 있음을 확인할 수 있다.



[그림 4] 잡음 없는 원 스펙트럼과 임의 생성한 산탄잡음 스펙트럼 차이값의 히스토그램
[Fig. 4] The histogram of differences with original spectrum and generated poisson random spectrum



[그림 6] 유추한 배경신호와 관찰한 값의 차이값의 히스토그램
[Fig. 6] The histogram of differences with observed spectrum and inferred value of the background



[그림 5] PE_High 표준시편을 60초 측정된 스펙트럼과 1300-2048 채널의 배경신호를 유추한 차이값
[Fig. 5] PE_High standard samples spectrum, measured 60 seconds and the differences with background signal of the spectrum and the measured value from 1300 to 2048 channel

4. 결 론

형광 X-선 스펙트럼은 한정된 시간 안에서 각 채널의 에너지값이 무작위로 검출기를 통과하며 검출되는 포아송 분포의 특징을 가지고 있다. 따라서 각 채널들은 포아송 분포를 따르게 되며 함유되어 있는 원소, 검출기의 검출 효율, 검출기의 재질, 검출기의 검출 능력에 따라 원소의 크고 작은 스펙트럼 신호들이 임의로 나타나게 된다.

따라서 형광 X-선 스펙트럼 내에는 작은 신호와 큰 신호가 복합되어 나타나며, 포아송 분포의 특징으로 작은 신호는 상대적으로 작은 SNR을 가지고 큰 신호는 상대적으로 큰 SNR을 가진다. 또한 잡음의 크기는 카운트 수의 표준편차 값을 가지며 나타나므로 백색 가우시안 잡음이 더해졌을 때보다 이상 잡음이 나타날 확률이 더 높다. 따라서 이러한 잡음 특징은 기존의 잡음제거 알고리즘을 적용할 때 왜곡된 결과를 얻게 되며 특히 작은 신호를 분석하고 농도를 계산할 때 결과 값의 정확도를 떨어뜨리는 요인이 된다.

정확한 잡음 분석 결과를 기반으로 효율적인 원본 신호 복원 알고리즘을 설계할 수 있으며, 잘 설계된 알고리즘을 이용하여 큰 신호 뿐 아니라 작은 신호 부분에서까지 정확도 높은 분석 결과를 기대할 수 있을 것이다.

References

- [1] Van Grieken, "Handbook of X-Ray Spectrometry 2nd Ed", Marcel Dekker Inc, 2002.
- [2] Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., "Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis", Springer, 2006.
- [3] Bertin, E. P., "Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis", Kluwer Academic / Plenum Publishers
- [4] Buhrke, V. E., Jenkins, R., Smith, D. K., "A Practical Guide for the Preparation of Specimens for XRF and XRD Analysis", Wiley, 1998.
- [5] Jenkins, R., "X-ray Fluorescence Spectrometry", Wiley
- [6] Jenkins, R., De Vries, J. L., "Practical X-ray Spectrometry, Springer-Verlag", 1973.
- [7] Jenkins, R., R.W. Gould, R. W., Gedcke, D., "Quantitative X-ray Spectrometry", Marcel Dekker
- [8] Melquiades, FL., Appoloni, CR., "Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis", Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, Vol. 262, Issue 2, pp. 533-541, 2004.
- [9] Michael Mantler, Manfred Schreiner, "X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology", X-RAY SPECTROMETRY, Vol. 29, Issue 1, pp. 1-17, 2000
- [10] Soo-Jung Choi, Chong-Hyeak Kim, Sueg-Geun Lee, In-Sung Kang, "Analysis of the hazardous RoHS materials in polyethylene and polypropylene samples by bench-top and portable XRF methods", Analytical Science and Techology, Vol. 23, No. 1, pp. 74-82, 2010.
- [11] Richard L. McCreery, "Raman Spectroscopy for Chemical Analysis", A JOHN WILEY & SONS, INC., 2000.
- [12] C. S. Burrus, R. A. Gopinath, H. Guo, "Introduction to Wavelets and Wavelet Transforms A Primer", Prentice-Hall, 1998.
- [13] A. Chambolle, R. A. DeVore, N. Lee, B. J. Lucier, "Nonlinear Wavelet Image Processing: variational Problems, Compression, and Noise Removal Through Wavelet Shrinkage", IEEE Trans. on Image Processing, Vol. 7, Issue 3, pp. 319-335, 1998.
- [14] D. L. Donoho, I.M. Johnstone, "Ideal Spatial Adaptation via Wavelet Shrinkage", Jour. of the Amer. Stat. Asso., Vol, 90, Issue 432, pp. 1200-1224, 1995.
- [15] D. L. Donoho, I. M. Johnstone, "Ideal Spatial Adaptation Via Wavelet Shrinkage", Biometrika, Vol. 81, Issue 3, pp. 425-455, 1994.
- [16] R. N. Strickland, H. I. Hahn, "Wavelet Methods for Extracting Objects from Complex Backgrounds", IEEE ICASSP, , pp.2997-2300, 1996.
- [17] Z. Li, Z. K. Shen, "An Estimation Method Based on Wavelet Transformation for Infrared Image Noise", IEEE ICASSP, Vol. 1, pp.2997-2300, 1996.
- [18] Gang Li, "Noise Removal of Raman Spectra using Interval Thresholding Method", IEEE IITA, pp.535-539, 2008.
- [19] "Moving average", http://en.wikipedia.org/wiki/Moving_average, Access 2012.04.28.
- [20] Savitzky, A., Golay, M.J.E, "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures", Analytical Chemistry, Vol. 36, Issue 8, pp. 1627-1639, 1964.
- [21] Steinier, Jean, Termonia, Yves, Deltour, Jules, "Comments on smoothing and differentiation of data by simplified least square procedure",

Analytical Chemistry, Vol. 44, Issue 11, pp.1906-1909, 1972.

[22] Press, WH, Teukolsky, SA, Vetterling, WT, Flannery, BP, "Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing", pp. 753-754, Cambridge University Press, 2007.

[23] "Gaussian filter", http://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_filter, Access 2012.04.28.

[24] Gullberg, Jan, "Mathematics from the birth of numbers", New York: W. W. Norton, pp.963-965, 1997.

이 재 환(Jaehwan Lee)

[준회원]



- 2012년 2월 : 전북대학교 전자정보공학부 전자전공 학사
- 2012년 3월 ~ 현재 : 전북대학교 전자정보공학부 전자전공 석사과정

<관심분야>

임베디드, 신호분석

천 선 일(Sunil Chon)

[정회원]



- 2009년 8월 : 전북대학교 전자정보공학부 컴퓨터공학(공학사)
- 2012년 2월 : 전북대학교 전자정보공학부 전자공학(석사)

<관심분야>

신호처리, 영상처리, 신호분석

양 상 훈(Sanghoon Yang)

[정회원]



- 2005년 8월 : 전북대학교 전자정보공학부(전자전공) 학사
- 2007년 8월 : 전북대학교 대학원 정보통신 공학 석사
- 2007년 8월 ~ 현재 : 전북대학교 전자정보공학부 전자전공 박사과정

<관심분야>

정보통신, 멀티미디어, image processing

박 동 선(Dong Sun Park)

[정회원]



- 1979년 2월 : 고려대학교 전자공학과 학사 졸업
- 1984년 12월 : 미국 미주리대 전기 및 컴퓨터 공학 석사 졸업
- 1990년 12월 : 미국 미주리대 전기 및 컴퓨터 공학 박사 졸업
- 2012년 3월 ~ 현재 : 전북대학교 교수, IT융합센터장

<관심분야>

인공지능, 컴퓨터 네트워크