

## 인자분석을 통한 다성분 혼합물의 정성 및 정량분석

김갑진, 천혜정\*, 배준형  
 경희대학교 공과대학 섬유공학과  
 국제 양모 사무국\*

적외선분광분석법은 다성분 혼합물에서 순수성분 스펙트럼의 정성분석과 정량분석에 가장 널리 이용되는 기기분석 방법중의 하나이다<sup>1,2</sup>. 혼합물내의 순수성분의 특성스펙트럼과 농도중 어느 하나를 알고 있는 경우에는 최소자승법을 사용하여 각 혼합물내의 순수성분의 농도나 혼합물내에 존재하는 순수성분의 스펙트럼을 구할 수 있다. 혼합물내에 존재하는 순수성분의 특성스펙트럼과 농도를 모두 알지 못하는 경우에는 인자분석을 이용한다. 지금까지 보고된 인자분석을 사용하여 혼합물내의 순수성분의 스펙트럼을 분리해 내고 각 혼합물에서의 순수성분의 농도를 구하기 위해서는 Koenig 연구그룹<sup>1</sup>이 제시한 그래픽이용법을 사용하고 있다. 그러나 이 경우에는 순수성분의 특성피크가 서로 중첩되지 않아야 하고, 순수성분의 수가 3 미만인 경우에만 적용이 가능하였다. 즉, 순수성분의 특성피크가 서로 중첩되고, 순수성분의 수가 3 이상인 경우에는 종전의 방법으로는 순수성분의 스펙트럼의 분리와 정량이 불가능하였다.

또한, 혼합물내의 순수성분의 수가 3 이상인 경우에, 혼합물내의 순수성분의 스펙트럼을 분리해 내기 위해서 peak subtraction 법을 이용하기도 한다. 이러한 경우에 대한 현재까지의 연구는 다음과 같다. 인자분석으로 혼합물내에서 순수성분의 수(NC)를 알아내고, NC 개의 고유스펙트럼을 얻어낸다. 인자분석으로 구해진 각 고유스펙트럼에 존재하는 순수성분의 기여도를 하나씩 제거해 주는 peak subtraction 을 행하여, 혼합물내의 순수성분의 스펙트럼을 얻어내게 된다. 이러한 고유스펙트럼으로부터의 순수성분 스펙트럼 추출작업은 순수성분의 특성피크가 서로 중첩되지 않는 경우를 제외하고는 복잡하여 혼합물내에 존재하는 순수성분의 스펙트럼을 정확히 분리해 내기가 어렵다.

지금까지 보고된 것 중에서 제거해야 할 스펙트럼이 정확히 제거되었는지를 객관적으로 판단하기 위한 criterion 으로는 subtraction 과정에서 얻은 difference 스펙트럼의 이차 미분값들의 적분치를 사용한 Sasaki<sup>4</sup>의 entropy minimization 법과 이것의 단점을 보완한 Friedrich<sup>3</sup>의 path minimization 법이 있다. Friedrich 의 보고에 의하면, Sasaki 가 제시한 entropy minimization 법은 스펙트럼 전체를 적분구간으로 잡아 계산시간이 많이 걸리며, criterion 의 정확도도 Friedrich 가 제시한 path minimization 법보다 떨어진다고 하였다. 그러나 peak subtraction 법을 사용한 이들의 연구에서도 다성분 혼합물내의 순수성분의 스펙트럼을 분리해 내는데 그쳤으며, 각 혼합물내에서의 순수성분들의 정량분석은 시도하지 않았다.

따라서 혼합물내의 순수성분의 특성스펙트럼과 농도를 알지 못하는 3 성분혼합물에서 순수성분의 정성분석 및 정량분석을 하고자 한 본 연구에서는 인자분석을 사용하여 혼합물내의 순수성분의 수를 알아내고, 이때 얻어진 고유스펙트럼을 이용하여 혼합물내의 순수 성분스펙트럼을 분리해 내기 위해서 peak subtraction 법을 이용하였다. 이때 subtraction의 정확도를 판단하기 위한 criterion으로 Friedrich가 제시한 path minimization 법을 변형한 수정 path minimization 법과 logarithmic fit minimization 법을 사용하였다. 또한 2 성분의 혼합물에서 혼합물내의 순수 성분의 특성피크가 서로 근접하게 중첩되어 있는 경우를 Koenig의 그래픽 이용법에 의한 분석의 경우와 비교하였고, 각 혼합물에서의 순수성분의 농도를 알아내기 위하여 Antoon<sup>5</sup>에 의한 weighted least-squares curve fitting과 Haaland<sup>6</sup>에 의한 non-weighted least-squares curve fitting을 이용하였는데, 혼합물내의 순수성분 스펙트럼의 특성피크의 위치가 서로 근접하게 중첩되어 있는 경우에는 본 연구에서 사용한 수정 path minimization에 의해서 정확한 순수성분의 스펙트럼을 분리해 내기는 어려웠다. 오히려 이러한 경우는 수정 path minimization에 의한 객관적인 판단보다는 사람의 눈에 의한 주관적인 판단으로 혼합물내의 순수성분 스펙트럼을 분리해 내는 것이 더 정확하였다. 한편 본 연구에서 제시한 logarithmic fit minimization 법에 의해서는 객관적으로 정확한 순수성분의 스펙트럼을 분리해 낼 수 있었다.

이렇게 얻어진 순수성분의 스펙트럼을 사용하여 least-squares curve fitting 법으로 혼합물내의 순수성분의 농도를 계산할 수 있다. 이 경우에 각 순수성분 스펙트럼의 흡광도의 제공의 합이 서로 동일한 경우에만 실제농도와 계산농도가 일치한다. 따라서 각 순수성분 스펙트럼의 흡광도의 제공의 합이 서로 동일하지 않은 대부분의 경우에는 혼합물내의 각성분의 절대농도는 구할 수 없지만 순수성분의 상대적 함량비를 비교하는데는 별 문제없이 사용 가능하다.

혼합물내에 존재하는 순수성분의 스펙트럼과 농도를 모두 알지 못하는 3 성분 혼합물에서의 정성과 정량분석에도 본 연구에서 제안한 logarithmic fit minimization에 근거한 고유스펙트럼간의 반복적인 subtraction 과정을 거쳐서 3 성분 혼합물에서의 순수성분 스펙트럼을 분리해 낼 수 있었으며, 수정 path minimization 보다는 logarithmic fit minimization이 더 정확한 결과를 낼 수 있었다. 계산으로 얻어진 순수성분의 혼합물내에서의 조성비를 구한 결과, 혼합물내의 절대적 함량분석은 불가능하나, 혼합물내의 순수성분의 상대적 함량비는 실제와 잘 일치하였다.

## 참고문헌

1. P.C.Gillette, J.B.Lando, and J.L.Koenig, *Anal. Chem.*, **55**, 630(1983).
2. K.J.Kim, N.M.Reynolds, and S.L.Hsu, *Macromolecules*, **22**, 4395(1989).

3. H.B.Friedrich and J.P.Yu, *Appl. Spectrosc.*, **41**, 227(1987).
4. K.Sasaki, S.Kawata, and S.Minami, *Appl. Opt.*, **23**, 1955(1984).
5. M.K.Antoon, J.H.Koenig, and J.L.Koenig, *Appl. Spectrosc.*, **31**,81(1977).
6. D.M.Haaland and R.G.Eastering, *Appl. Spectrosc.*, **31**,81(1982).