

Factor analysis 를 이용한 혼합물의 흡광 스펙트럼 분석에 관한 연구 A Study on a spectral analysis of mixture using a factor analysis

*류성윤¹, #김수현¹

*S. Y. Ryu¹, #S. H. Kim(soohyun@kaist.ac.kr)¹

¹ 카이스트 기계공학과

Key words : English only and one line only, Times New Roman 9pt

1. 서론

최근 들어 중금속 및 농약 등으로 인한 수자원의 수질 오염 및 NOx, SOx 등 유해 가스에 의한 대기 오염 문제가 심각하게 대두되고 있으며, 화학 살생 무기 및 탄저균 등 위험물질에 의한 인명 피해가 끊이지 않음에 따라 환경 문제 및 안전/보안에 대한 인식이 증대하고 있다. 따라서 여러 조건 속에서 특정 관심 유해 물질의 유·무 및 성분 조성을 측정하기 위한 연구가 요구된다. 본 연구에서는 물질에 대한 파장별 고유 스펙트럼 정보를 이용하여 특정 혼합물에 대한 관심 물질의 포함 여부를 결정하기 위한 방법을 제시하고자 한다. 이를 위하여 기존 화학 성분 분석 분야에 많이 활용된 바 있는 인자분석(Factor analysis) 방법을 응용하고자 한다.

혼합물의 구성 성분을 분석하고, 물질별 성분 조성을 정확히 측정하기 위해서는 혼합물을 구성하고 있는 스펙트럼 셋의 정확한 차수를 결정하는 것이 우선되어야 한다. 이를 위하여 주성분 분석 방법이나 특이값 분해 등의 방법을 이용하여 혼합물의 측정 스펙트럼을 직교화한 후 이로부터 획득된 고유치와 고유벡터의 해석을 통해 구성된 물질의 정확한 차수를 결정한다[1~5].

본 연구에서는 인자분석 방법 중 기 구축된 물질별 스펙트럼을 혼합물의 성분 분석에 이용하는 Target Factor Analysis(TFA)를 적용하여 혼합물의 성분 조성을 분석하고자 한다[6~7]. 존재 의심 물질의 스펙트럼 셋을 바탕으로 관심 유해물질의 유·무 및 성분 조성을 신속 정확하게 측정할 수 있는 Reference Target Factor analysis(RTFA) 방법을 제안하고 이에 대한 기초 실험을 수행하였다.

2. Target Factor analysis

시료에 의해서 빛이 흡수되면 빛살의 강도(intensity, I)는 감소하며 이 때 흡수되는 정도를 log 함수를 이용하여 나타낸 것이 흡광도(absorbance)가 된다. 흡광도는 흡수 화학종의 농도(concentration)에 비례하는데, 이 때 몰흡광계수(molar absorptivity)는 물질의 고유 성질로써 파장의 함수로 주어진다. Beer의 법칙에 의하면 여러 물질이 혼합되어 있는 경우 혼합물의 파장별 흡광도는 흡광도의 선형 합 형태로 주어진다[8]. 본 연구에서는 흡광 스펙트럼에 포함되어 있는 오차 신호 성분을 최소화하고, 여러 물질이 혼합되어 있는 경우 각 물질을 분리하여 물질별 농도 값을 구하기 위하여 TFA 를 이용한다. 기 확보된 물질별 흡광 스펙트럼을 사상 변환 과정에 이용함으로써 측정된 흡광 스펙트럼으로부터 혼합물의 구성 물질의 종류 및 물질별 조성 농도 값을 추출할 수 있다.

그림 1은 TFA 방법 및 주성분 분석 방법을 이용한 혼합물의 성분 분석 과정에 대한 블록 다이어그램을 나타낸다. 주성분 분석을 통해 획득된 고유치를 바탕으로 랭크 테스트를 시행한 후 혼합물의 구성 물질의 수를 결정한다. 이 후 기 구축된 의심 물질들의 스펙트럼을 바탕으로 혼합물의 스펙트럼을 분해 및 재결합하여 결과적으로 혼합물의 구성 물질의 종류와 물질별 조성 농도 값을 추출하게 되는 것이다. TFA 방법은 이미 구축된 물질의 흡광 스펙트럼을 사용하기 때문에 데이터베이스에 존재하지 않는 물질이 존

재할 시 물질별 성분 조성을 측정하는데 있어서 큰 오차가 발생할 수 있다는 단점이 있다.

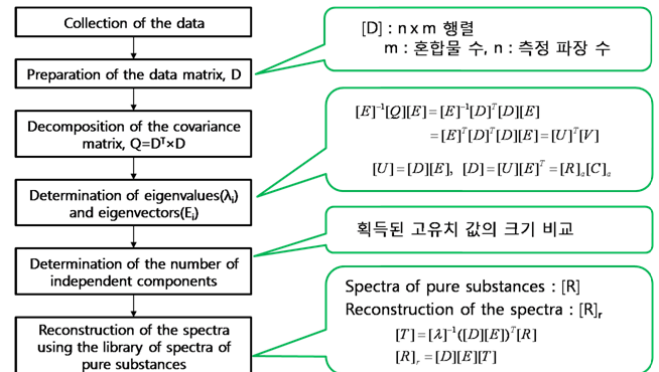


Fig. 1 Block diagram of the main steps in the TFA

3. Reference Target Factor analysis

TFA 방법을 이용하여 혼합물의 성분 조성을 정확히 분석하기 위해서는 기 구축된 다량의 흡광 스펙트럼 셋이 요구되며 조성비가 다른 여러 혼합물에 대한 복수의 흡광 스펙트럼 셋이 요구된다. 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위해서 RTFA 방법을 제안한다. RTFA 방법의 대략적인 흐름도는 다음과 같다.

측정 영역에 존재할 것으로 예상되는 물질들을 우선적으로 정의한 후 이들 물질에 대한 기준 흡광 스펙트럼을 구축한다. 조성비가 다른 다량의 혼합물의 흡광 스펙트럼을 분석에 이용하는 대신 복수의 기준 흡광 스펙트럼과 관심 혼합물에 대한 단일 흡광 스펙트럼을 이용하여 혼합물의 성분 조성을 분석한다.

4. 실험결과

87.5ppm의 KMnO₄ 과 3.455ppt의 K₂Cr₂O₇, 58.89ppt의 CuSO₄·5H₂O 용액을 이용하여 기초 실험을 수행하였다. 음향광학변조필터(Acousto-Optic Tunable Filter, AOTF)를 이용한 분광 광도계를 구성하고 이를 통해 물질의 파장별 흡광 스펙트럼 및 일정 비율로 혼합된 혼합물의 흡광 스펙트럼을 획득하였다.

RTFA 방법의 타당성을 검토하기 위해서 아래와 같이 3가지 특수한 경우를 가정하고 각각의 경우에 대한 실험 및 성분 조성도 복원을 수행하였다.

1. Target 스펙트럼 수 = 혼합물의 구성 물질 수
2. Target 스펙트럼 수 > 혼합물의 구성 물질 수
3. Target 스펙트럼 수 < 혼합물의 구성 물질 수

1의 경우는 혼합물의 구성 물질을 정확히 파악하고 있는 경우에 적용이 가능하며 구성 물질들의 스펙트럼들과 혼합물의 스펙트럼을 이용하여 혼합물의 각 물질별 상대 농도를 측정할 수 있다. 2의 경우는 혼합물에 존재할 것으로 예상되는 모든 물질에 대한 스펙트럼들을 분석에 이용하는 경우로써, 해석 시간이 많이 소요되기 때문에 신속한

측정을 위해서는 wavelength selecting 기법 등을 접목한 data reduction 과정이 요구된다[9]. 3의 경우에는 존재 의심 물질 이외의 물질이 혼합물에 포함된 경우로써, 혼합물에 존재하는 미지 물질에 의한 대상 물질들의 성분 조성 왜곡 현상 최소화가 요구된다. 이를 위하여 임의의 Target 스펙트럼을 생성시킨 후 iteration 과정을 토대로 성분 분석의 정확도를 향상시키기 위한 방법이 요구된다.

이와 같이, 각 경우에 따라서 혼합물의 스펙트럼을 분석하기 위한 방법이 달라지기 때문에 RTFA 방법을 적용하기 위해서는 기존의 인자분석 방법과 같이 주성분 분석을 통해 측정 스펙트럼의 차수를 결정하는 것이 우선되어야 한다. 이를 위하여 기존의 Imbedded error function(IE)과 Factor indicator function(IND)를 이용하여 혼합물의 차수를 결정하였다[1].

표 1은 3가지 물질이 혼합된 시편에 대하여 IE와 IND 값을 계산한 결과이다. IE 값이 최소가 되는 n 값 혹은 IED 값이 증가하기 시작할 때의 n 값이 구성 물질의 rank에 해당한다. 계산 결과로부터 IE 값과 IND 값으로부터 혼합물의 구성 물질 수를 정확히 추출할 수 있었다.

Table 1 Rank test with known mixtures (KMnO₄ + K₂Cr₂O₇ + CuSO₄·5H₂O)

n	1	2	3	4	5	6
IE	0.0073	0.0061	0.0058	0.0060	0.0062	-
IND	7.157 x 10 ⁴	6.587 x 10 ⁴	9.053 x 10 ⁴	18.50 x 10 ⁴	68.01 x 10 ⁴	-

그림 2는 혼합물을 구성하고 있는 3가지 물질에 대한 정보를 알고 있을 시 RTFA 방법을 이용하여 혼합물의 흡광 스펙트럼을 복원한 결과를 나타내며 표 2는 혼합물의 상대 농도 복원 결과 및 오차를 나타낸다.

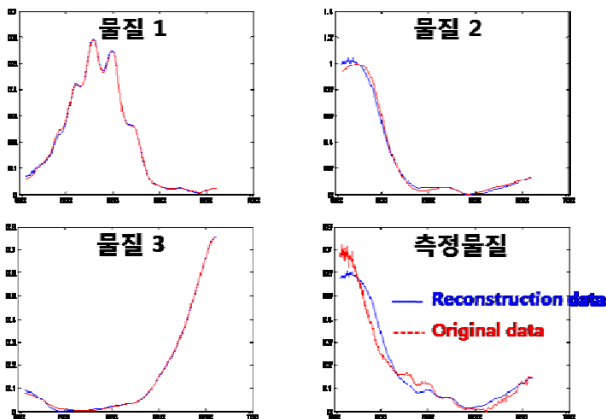


Fig. 2 Reconstruction of absorbance spectra of mixture

Table 2 Relative concentration of reconstructed material

	Material 1	Material 2	Material 3	Measured material	error
KMnO ₄	0.9978	0.0021	0.0014	0.1067	0.5%
K ₂ Cr ₂ O ₇	-0.0019	0.9935	-0.0022	0.5649	1.25%
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.0005	-0.0077	0.9927	0.0906	17.3%

4. 결론

본 연구에서는 관심 영역에 포함되어 있는 특정 유해물

질의 유·무 및 성분 조성을 측정하기 위하여 RTFA 방법을 제안하고 이를 실험적으로 검증하였다. 본 연구에서는 3가지 물질에 대한 제한적인 조건에 대해서만 본 방법의 타당성을 검토하였기 때문에 구성 물질의 종류가 많은 경우 큰 오차가 발생할 수 있다. 따라서 향후에는 본 방법의 제한 조건을 검토하고 측정 오차를 및 검출 속도 향상을 위한 추가적인 알고리즘 개발이 필요할 것으로 예상된다.

참고문헌

1. Malinowski, E.R., "Factor Analysis in Chemistry", 3rd ed. John Wiley & Sons (2002)
2. Jackson, J.E., "A User's Guide to Principal Components", John Wiley and Sons, Inc., p. 591 (1991)
3. Golub, G.H., Reinsch, C., "Singular value decomposition and least squares solutions", Numer. Math. 14, 403-420 (1970)
4. Malinowski, E.R., "Determination of the number of factors and the experimental error in a data matrix", Anal. Chim. 49, 612-617 (1977)
5. Meloun, M., Čapek, J., Mikšik, P., Brereton, R.G., "Critical comparison of methods predicting the number of components in spectroscopic data", Anal. Chim. Acta 423, 51-68 (2000)
6. Xihui Liang, Jennifer E. Andrews,† and James A. de Haseth, "Resolution of Mixture Components by Target Transformation Factor Analysis and Determinant Analysis for the Selection of Targets", Anal. Chem., Vol. 68, No. 2, pp. 378-385, 1996
7. Paul J. Gemperline, "A priori estimates of the elution profiles of the pure components in overlapped liquid chromatography peaks using target factor analysis", J. Chem., Vol. 24, No. 4, pp. 206-212, 1984
8. Jean-François Boily, Oleg M. Suleimenov, "Extraction of Chemical Speciation and Molar Absorption Coefficients with Well-Posed Solutions of Beer's Law", Springer Netherlands, Vol. 35, No. 6, pp. 917-926, 2006
9. F. Navarro-Villoslada, L. V. Pérez-Arribas, M. E. León-González and L. M. Polo-Díez, "Selection of calibration mixtures and wavelengths for different multivariate calibration methods", Elsevier Science B.V., Vol. 313, Issues. 1-2, pp. 93-101, 1995