大韓環境工學會誌 · 논문
J. of KSEE Vol. 22, No. 4, pp. 713~722, 2000.
Journal of Korean Society of Environmental Engineers

입자크기분석을 위한 레이저회절 분광계의 측정오차 분석

하상안 · 손희정*

경주대학교 건설 · 환경시스템공학부 환경공학과
*동아대학교 환경공학과

(1999년 11월 18일 접수, 2000년 1월 28일 채택)

Analysis of Measuring Error for Particle Size Analysis by Laser Diffraction Spectrometer

Sang-An Ha · Heui-Jeong Son*

Department of Environmental Engineering, Kyongju University
**Department of Environmental Engineering, Dong-A University*

ABSTRACT

This study analysed error of measurement and reproducibility for particle size analysis by the laser diffraction spectrometer. Laser diffraction spectrometers has become a very important method of particle size analysis. This measuring method has the advantage of simple operation, good reproducibility and rapid analysis. A feeding and dispersing system have been developed, which allows mass throughputs between 0.1~23 g/min in flowing air and 1.4~35% in flowing liquid. It has been used as a feeder unit for wet and dry particle size analysis from diffraction patterns.

Relevant parameters, such as particle shape, particle size, dispersion, flow rate, concentration were analysed for measuring error. And system parameters of instruments for measurement of dynamic processes, eg. measuring time, focal plane, injection pressure drop and dispersion effect by the ultrasonic and mixing of preliminary treatment, were also discussed.

Key Words : Laser Diffraction Spectrometer, Dispersing System, Particle Size, Ultrasonic Treatment, Reproducibility

요 약 문

본 연구는 입자크기를 분석하기 위한 장치인 레이저회절 분광계의 측정오차 및 재현성을 분석한 것이다. 레이저회절 spectrometers는 입자크기를 분석하기 위한 장치 중에서 가장 대표적이고 중요성을 가진다. 이 측정장치는 운전이 간단하며, 입자분석에 있어서 재현성이 우수하고, 빠른 속도로 분석이 가능한 형태이다. 입자크기를 분석하는 과정에 있어서 공급되는 분산형태와 흐름율에 따라서 측정오차가 미세하게 발생되었고, 흐름율은 분산형태가 건식인 경우 0.1~23 g/min로 공급하였고, 습식인 경우는 분산되는 용매에 따라서 1.4~35 %가 되도록 조절하여 측정결과에 따라서 발생되는 측정오차를 분석하였다. 흐름율 변화에 따라서 발생되는 측정오차는 측정 cell내의 입자에 입사되는 레이저 회절패턴이 변화함으로서 측정오차가 다양하게 발생하였다.

본 연구에서 측정오차를 분석하기 위해서는 입자모양, 크기, 분산형태와 용매, 흐름율과 농도의 변화에 따라서 실험을 실행하였고, 분석장치의 시스템에 따른 측정오차를 나타내기 위해서는 장치내의 역학적인 공정, 측정시간, 초점거리, 주입압력, 전처리과정인 ultrasonic이나 혼합에 의한 분산효과에 따라 측정오차 및 재현성을 분석하였다.

주제어 : 레이저회절 분석장치, 분산시스템, 입자크기, 시료의 매개변수, 분석장치의 시스템적인 매개변수

1. 서 론

환경공학분야에서 입자크기분석이나 입자분포경에 의한 통계학적 해석은 대기분야에서 미세한 입자상 물질을 제거하고 다루는 공정에서 이미 오래 전부터 이용되어 왔으며, 오늘날 폐수처리 분야에서도 여과시설이나 응집 및 응결 등이 이용되는 장치효율 및 반응특성을 결정하기 위해서 널리 사용되고 있는 실정이다. 그 외 폐기물 분야에도 입자 파쇄공정이나 운반 등의 공정에서 운전결과를 추정하는 과정에서 입자크기분석에 의한 입자분포경의 변화에 따른 통계적인 해석이 널리 응용되고 있는 실정이다. 특히 대기오염제어공학 분야에서 미세한 입자를 제거하기 위해서 플라즈마 기술이나 코로나 방전을 이용한 전기집진장치 기술개발은 많은 발전을 해왔지만, 장치효율 및 반응특성을 결정하기 위한 신뢰성있는 평가방법이 미흡했던 것이 사실이다. 미스트를 제거하기 위해서 개발된 장치의 반응특성이나 효율을 결정하는데 신뢰성을 높이기 위해서 입자를 정확하게 측정할 수 있는 시스템구축과 해석방법이 요구된다. 미세한 먼지를 제거하는 장치 내에서 입자측정에 대한 신뢰도를 높이기 위한 on-line시스템 구축이나 입자분포경의 통계적 해석을 위한 프로그램의 개발 등은 미국이나 선진 유럽에 비교하여 국내에서는 입자측정 기술이 낙후되어 있는 실정이다.

미세한 입자를 제거하기 위한 기술개발과 아울러 국내에서도 집진시설에서 신뢰성있는 효율평가를 위해 입자측정기술 경험과 know-how의 축적이 필요하다. 입자크기 분석장치는 19세기 말 유럽이나 미국에서 핵 물리 연구를 위한 원자나 중성자 운동에 대한 실험을 수행하기 위해서 앞다투어 50종 이상 개발되었다.

그러나 환경분야에서 입자분석장치가 많이 도입되어 사용되고 있지만, 입자를 분석하는 과정에서 입자특성이나 입자크기, 모양, 거칠기, 입자운동성, 화학적 성질 등에 따라 효과적으로 측정이 이루어지지 못하고 있다.[1] 또한 실험실에서 입자크기를 분석하거나 샘플링 하는 동안 입자간의 다양한 교환작용에 따라 측정오차가 발생되어진다. 입자측정 기술은 단순한 분석절차에 의해서 입자크기를 정확하게 나타낼 수 없기 때문에 입자를 제거하는 공정에서 신뢰성있는 입자분석에 의하여 효율을 정확하게 평가를 하기란 힘들다.

본 연구에서는 레이저회절 분석장치를 통해서 입

자를 분석하는 동안 발생할 수 있는 측정오차를 검증하여 입자측정 결과에 대한 통계학적 해석의 신뢰성을 높이는데 필요한 기본적인 평가방법과 분석법을 제시하고자 하는 것이 주목적이다.

2. 이론적 배경

입자크기를 측정하기 위한 분석장치는 Laser diffraction spectrometer(Helos, Sypatec GmbH)를 이용하였고, 이 분석장치는 Fraunhofer 원리를 적용하여 제작하였다. 분석장치내의 He-Ne laser 파장은 632.8 nm, 렌즈의 초점거리는 100~500 mm로 조절되도록 하였고, 분석방법은 습식과 건식 형태로 측정이 가능하도록 제작되었다.

분석장치에서 입자크기는 측정 cell 내에 존재하는 입자수 분포에 따라 레이저가 회절되는 패턴에 따라 변화되는 레이저강도 분포도를 이용하여 Fredholmsch가 제안한 적분식을 이용하여 입경분포를 통계적으로 계산하였다. 분석결과를 나타내는 입경분포도는 Fredholmsch가 제안한 적분식을 응용하여 Leschoski과 Heuer[2]가 개발한 모델을 적용하였다.

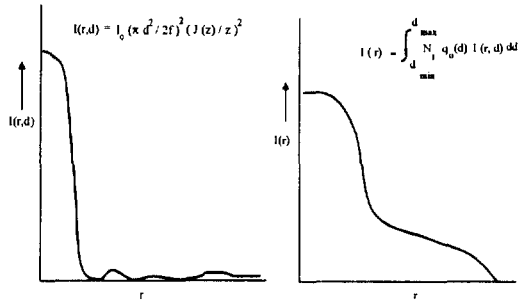
Fig. 1(a)에서 나타낸 모델은 입자를 구형으로 가정했을 경우 측정 cell내에 분포하는 입자 중 단일입자에 대한 레이저강도를 나타내었다.

$$I(r,d) = I_o\ (\pi d^2/2\cdot f)^2\ \ (J(z)/z)^2 \qquad (1)$$

여기서 $z=\frac{\pi\cdot r\cdot d}{\lambda\cdot f}$이고, r은 입경반경, d는 입자직경, f는 초점거리, λ는 파장이고, J는 Bessel 함수이다. 측정 cell내에 분포하는 구형입자 분포수(N_t)에 따라서 발생되는 레이저강도는 레이저 빛이 각 입자에 입사되어 회절되는 패턴변화에 따라서 분포되는 레이저강도 합으로 나타낼 수 있다.

$$I_t = \sum_{i=1}^{N_t} I(r,\ d_i) \qquad (2)$$

측정 cell내에 입자분포 대한 레이저강도 $I(r)$는 입자반경 r의 변화에 따라 입사되는 레이저강도(I_o), 렌즈의 초점거리(f), 빛의 파장(λ), 측정 cell내에



(a) (b)

Fig. 1. Intensity distribution of Fraunhofer diffraction by particle distribution in the focal plane.

입사되는 레이저 빛에 의해서 입자가 회절될 때 렌즈 중심에서 detector까지 패턴의 폭 s 값에 따라 결정된다.[3] Laser diffraction spectrometer 분석장치에서 입경분포 $q_o(d)$를 결정하는 함수로서 레이저강도 $I(r)$는 다음과 같이 주어진다.

$$I(r) = \int_{d_{min}}^{d_{max}} N_t\ q_o(d) I(r,d)\, dd \qquad (3)$$

식(3)의 결과에서 얻어진 입자수 분포를 중량 및 체적분포경 $q_3(d)$로 환산하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.[4]

$$q_3(d) = \frac{d^{-3}\ q_0(d)}{\int_{d_{min}}^{d_{max}} d^{-3}\ q_0(d)\, dd} \qquad (4)$$

여기서 $q_3(d)$는 입자중량 및 체적분포경, $q_0(d)$는 입자수분포경을 나타낸다. $q_3(d)$는 입자크기분석에 따라 분포하는 최소입경에서 최대입경 범위내에서 분포하는 중량 및 체적단위 입자량을 의미한다.

식(4)의 관계에 따라 측정된 중량 및 체적분포경의 곡선의 변화를 누적분포곡선으로 전환하기 위해서 $q_3(d)$을 입자크기 전구간에 대해 적분하여 나타낼 수 있다.[4]

$$Q_3(d) = \int_{d_{min}}^{d_{max}} q_3(d)\, dd \qquad (5)$$

여기서 밀도분포 $q_3(d)$의 단위는 [1/L]이다.

입자크기를 분석하는 과정에서 발생할 수 있는 측정오차나 재현성을 나타내기 위해서 입경분포 변화에 의한 통계학적 분석에 따라 정확하게 비교할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

입자분석 방법에 있어서 측정시스템에 따른 측정오차를 나타내기 위해서 건식과 습식형태로 분석할 수 있도록 장치를 조작하였다.

습식 분석방법에서는 입자가 분석되는 동안 응집을 방지하기 위해서 ultrasonic 처리가 자동 조절되도록 하였다. 건식 분석방법에서는 주입압력이 1~4 bar까지 조절되도록 하였다. 분석결과는 자동적으로 컴퓨터에 on-line으로 연결되어 data가 PC에 전달되도록 이루어졌다. 이 장치의 입자크기 측정범위는 0.1~3000μm까지 분석이 가능하도록 제작하였다.

입자를 분석하기 위한 표준입자 시료는 Merke에서 제조한 Cement PZ 35, PZ 36, PZ 37를 사용하였다. 입자를 측정하기 위한 Helos laser diffraction spectrometer를 Fig. 2에 개략적으로 나타내었다.

분석과정에서 sampling에 따른 측정오차를 나타내기 위해서 습식과 건식 측정에 따라 분석결과를 비교하였고, 습식에서는 ultrasonic 처리와 측정 cell 내에서 혼합시간, 측정농도 c_v의 변화와 용매에

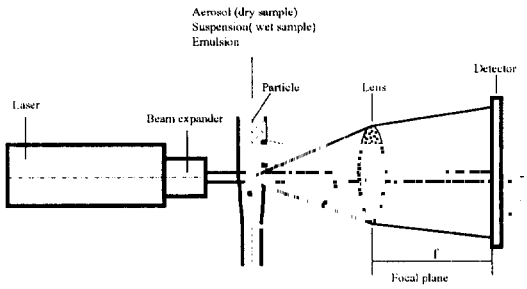


Fig. 2. Schematic diagram of laser diffraction spectrometer.

따른 측정오차를 비교하였다. 건식 분석방법에서 발생되는 측정오차는 공급되는 주입압력 변화에 따라 나타내었다. 분석장치의 시스템 변화에 의해서 발생되는 측정오차는 측정시간과 렌즈의 초점거리에 따라 비교하였다. 또한 측정빈도수에 따른 통계학적 측정오차를 분석횟수에 따라 분석하였다. 실험을 위한 측정방법, 측정범위 및 분석결과를 비교하기 위한 매개변수는 Table 1에 나타낸 조건에 따라 행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 분석방법에 따른 결과

분석방법에 따른 입자크기의 변화를 나타내기 위해서 사용된 Cement PZ 35의 물질의 성상은 Ca, K, Mg, Fe, Mn 등의 혼합물질로 구성되어 있다. 입자크기 분석을 위해 사용된 표준시료는 사용되는

Table 1. Condition and method for particle size analysis

Exp. parameters \ Analysis method		dry analysis method	wet analysis method
sampling parameters	dispersion medium	air	water and isopropanol
	dispersion effect mixing ultrasonic	 - -	 45 s~10 min none~10 min
	concentration of volume c_v	0.1 g/min~23 g/min	1.4~35%
system parameter of instrument	measuring time t	1~50 s	1~50 s
	focal plane f	100~500 mm	100~500 mm
	injection pressure drop	1~4 bar	-

용매의 선정에 따라서 응집, 응결, 부착 및 탈착 과정으로 입자크기는 다양하게 변화된다. Fig. 3은 표준시료인 PZ 35를 초점거리를 100 mm와 측정시간 25 s의 조건에서 습식과 건식의 분석방법에 따른 입자수밀도분포도를 나타내었다. 습식분석에서 분산용매로 사용된 물은 측정cell내에서 분산되는 시료에 극성을 형성하여 입자가 서로 응집함으로서 크기가 변화되는 것을 방지하기 위해서 isopropanol를 사용하였다. 건식측정은 공급되는 시료 주입부의 injector의 압력을 3 bar가 되도록 유지하여 측정cell로 입자가 주입되도록 조절하였다.

습식분석 방법의 결과를 Merke에서 측정된 표준측정결과와 비교하면 미세한 부분의 입자분포가 감소한 반면, 건식측정의 결과에서는 큰 입자부분의 손실이 발생함을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과는 측정과정에서 분산물질인 용매를 액체성 성분을 사용할 경우 측정cell내에서 입자간의 가교형성은 작은 입자들이 큰 입자사이로 발생하기 하기 때문이다. 건식측정의 결과에서 큰 입경분포의 손실이 발생하는 이유는 시료를 측정cell로 공급하기 위한 압축공기가 큰 입경분포 부분의 운동성을 가속시키므로 큰 입자에 대한 레이저회절 패턴을 변화시켜 상대적으로 큰 입경분포 부분을 감소시키게 함으로써 측정오차가 발생하였다. 분석방법에 따른 재현성과 측정오차를 Merke의 표준시료 분석결과와 비교하면 평균입자크기가 20.5μm일 때 건식분석의 결과는 20±2.5 μm와 습식분석은 20±1.4μm로 나타났고, 분석결과 입자분포경의 재현성은 습식 측정방법이 약간 높게 나타났다.

Fig. 4의 결과에서 isopropanol을 분산용매로 사용했을 경우 재현성은 높게 나타났지만, 물을 용매로 사용한 경우 극성을 형성하여 입자들간의 응집을 증가시킴으로서 측정오차가 크게 나타났다. 물을 분산용매로 사용하는 경우 입자성분이 Ca, K, Mg, Fe, Mn으로 구성하고 있기 때문에 강한 극성을 형성하여 입자간의 가교작용이 발생함으로서 입자응집이 촉진되어진다.[5]

Fig. 4의 결과는 습식 측정방법에서 용매를 H_2O를 사용할 경우 분석중 응집이 강하게 발생함으로서 Merke에서 분석한 표준측정결과와 재현성을 비교했을 때 20±6.5μm의 한계오차를 보였다. 습식분석 결과에서 PZ 35 시료를 적은 측정오차로 분석

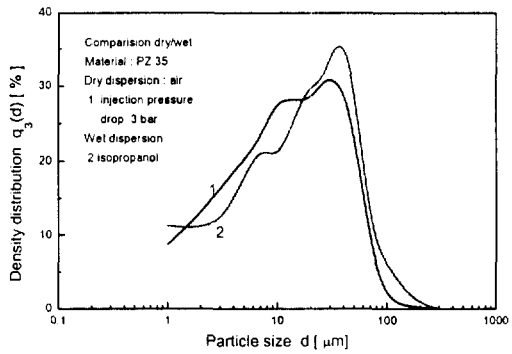


Fig. 3. Variation of density distribution as a function of particle size measured by laser diffraction spectrometer.

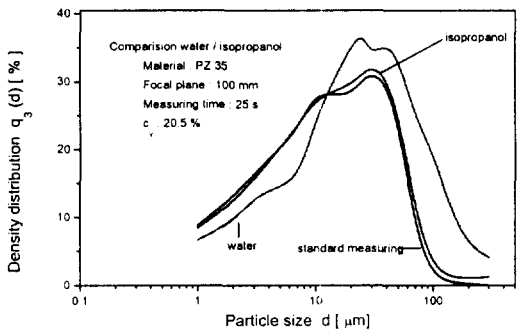


Fig. 4. Variation of distribution as a function of particle size by the water and isopropanol at wet method in laser diffraction spectrometer.

하기 위해서는 물을 용매로 사용하는 것이 부적절하였고, isopropanol를 용매로 사용한 경우 표준분석결과와 비교하였을 때 측정오차는 20±1.4μm로 거의 비슷하게 나타났다. 습식측정에서 용매사용에 따른 Merke의 표준측정결과와 비교하면 물을 사용한 경우 보다 isopropanol를 사용한 경우 재현성이 높게 나타났다.

건식 분석방법에서 분산물질인 공기는 측정 cell내로 입자가 분산되도록 하기 위해서 주입부 injector 압력을 조절하였다. 주입부의 압력에 따라서 분산되는 공기속도는 측정 cell내에서 입자간의 운동성을 변화시킴으로서 입사되는 레이저강도가 변화된다.[1]

Fig. 5는 건식 측정방법에서 주입압력을 1~4 bar까지 변화하여 나타난 결과로, 1 bar의 조건에서 미세한 입경분포 부분은 감소한 반면, 큰 입경분

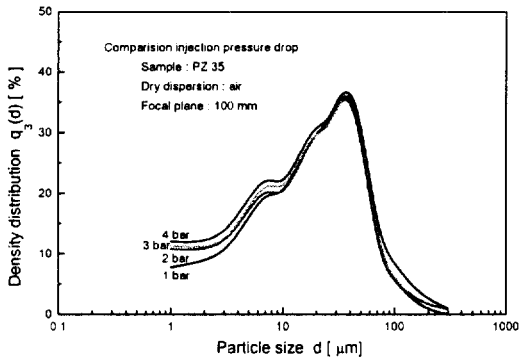


Fig. 5. Variation of density distribution as a function of particle size by the injection pressure drop in laser diffraction spectrometer.

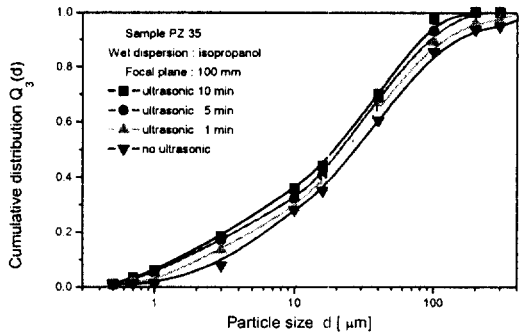


Fig. 6. Cumulative distribution as a function of particles size by the ultrasonic preliminary treatment in laser diffraction spectrometer.

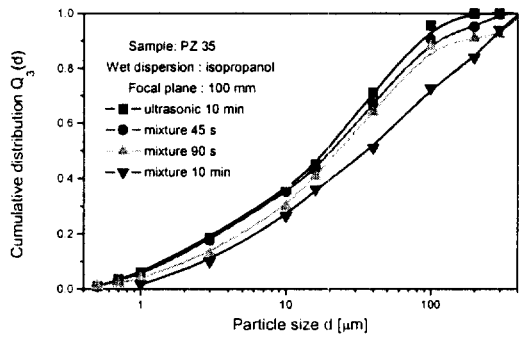


Fig. 7. Cumulative distribution as a function of particle size by the mixing preliminary treatment in laser diffraction spectrometer.

포 부분이 약간 증가함이 나타났고, 4 bar의 조건에서 미세한 입자분포 부분이 증가하였고, 큰 입경분포 부분이 감소하였다. 따라서 압력의 증가는 측정 cell내에서 분산되는 입자들의 운동성을 가속시켜 레이저 빛에 의해서 입자가 회절되는 패턴을 변화시키기 때문에 입자분포수가 변화되었다. 측정결과에서 나타난 한계오차는 1 bar에서는 20±2.5μm, 3 bar에서는 20±1.0μm, 4 bar의 조건에서 20±2.0μm로 측정결과의 재현성은 3 bar인 경우가 가장 높게 나타났다.

4.2. Sampling 방법에 따른 결과

입자를 분석하는 과정에서 입자간의 응집이나 부착을 방지하기 위해서 전처리과정이 실행되어야 한다. 특히 분산되는 용매를 액체로 사용하는 경우 분석하기 전에 전처리 과정은 완전혼합이나 ultrasonic처리 방법 등이 있다.[6]

습식 분석방법에서 isopropanol을 용매로 사용한 경우 ultrasonic처리 시간에 따라 결과가 다르게 나타남을 Fig. 6에서 볼 수 있었다. Ultrasonic 처리시간이 10 min인 경우 평균입자가 d_{50}=19.2, 1 min인 경우 23.2μm, ultrasonic처리를 하지 않고 분석한 경우 26.8μm로 분석되었다. Ultrasonic 처리시간의 증가에 따라 분산물질이 액체인 경우 가교형성과 van der waals력에 의한 상호입자들간에 부착하는 것을 방해하는 역할을 함으로서 입자응집 효과는 감소하기 때문에 측정 한계오차가 적게 발생하였다.

입자를 분석하기 전에 전처리과정에서 중요한 것은 측정 cell내에서 분산되는 물질이 균일하게 분포하도록 하기 위해서는 완전혼합 과정이 필요하다.

Fig. 7의 결과에서 ultrasonic처리시간 10 min과 45 s동안 완전혼합한 경우를 비교하면 미세한 입경분포의 변화는 거의 같게 나타났고, 45 s 동안 혼합 전처리를 한 경우 100μm 이상의 입자들의 분포가 증가하였다. 혼합시간이 일정한 범위 내에서는 입자들의 균일한 분포에 의해서 응집은 방해되지만, 혼합시간이 일정범위 이상 경과하면 입자간의 화학적 반응에 따라서 화학결합을 하거나 물리적인 결합력에 의해서 큰 입경분포수가 증가함을 볼 수 있었다.

Fig. 7의 결과에서 보면 혼합시간이 90 s에서 10 min으로 증가할수록 미세한 입자분포수가 감소하였고, 큰 입경분포가 증가함을 볼 수 있다. 이 결과에서 분산되는 입자들이 측정 cell내에 균일하게 분포되도록 하기 위해서 필요한 혼합시간은 입자들의 화학적 및 물리적인 특성에 따라 응집이 형성되기 직전까지가 효과적임이 나타났다.

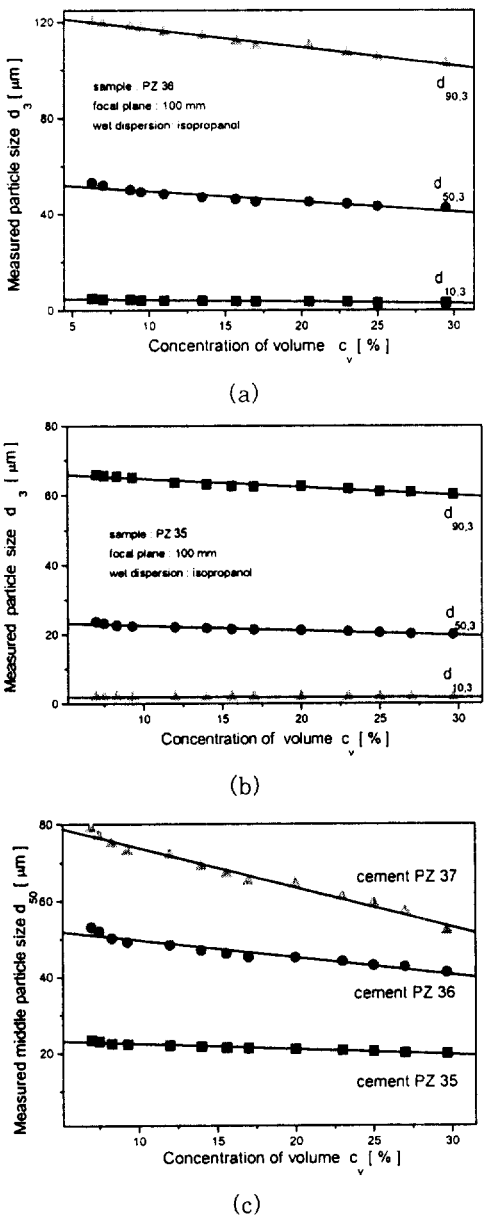


Fig. 8. Variation of mean particle size by the concentration c_v at the wet method in laser diffraction spectrometer.

Laser diffraction spectrometers를 이용하여 입자크기를 분석할 때 측정 cell내의 농도는 측정결과에 영향을 미친다. 측정 cell의 농도가 높은 경우 입자에 투과되어 발생되는 레이저 회절이 증가함으로서 측정결과에 영향을 미치게 된다.[7] 측정 cell내의 농도는 가능한 입자간 간격이 크고,[7] 레이저 빛살(beam)의 폭이 크지 않도록 조절하여 측정하는 것이 효과적이다.[6]

Fig. 8은 입자의 평균크기가 20.5μm인 PZ 35와 35μm 크기를 가진 PZ 36의 입자를 isopropanol를 용매로 사용하여 습식 측정방법으로 분석한 결과이다. 이들의 결과에서 측정농도가 증가할수록 평균입자크기는 증가하였다. 농도가 높은 범위에서는 입자들간의 간격이 적고, 측정 cell내에 레이저 빛이 입사되어 회절수가 증가함으로서 큰 입자 부분의 분포가 손실되기 때문에 입자크기는 감소하였다. 또한 평균입자가 다른 세 종류의 시료를 농도 변화에 따라 측정한 결과에서 보면 평균 입자크기가 큰 시료인 경우 농도가 증가할수록 평균 입자크기의 감소율이 크게 나타났다. 측정결과에서 습식 측정방법에 의한 분석에서는 측정농도 c_v가 20~30%내의 조건이 가장 적은 측정오차가 나타났다.

건식측정에 의한 결과를 Fig. 9에 나타내었는데, 측정농도는 0.1 g/min에서 23 g/min 정도가 되도록 조절하여 공급하였다. 분산되는 농도변화에 따른 분석결과를 비교하면 2 g/min 이내와 12.5 g/min 이상의 측정농도 범위에서 오차가 크게 발생하였고, 측정농도가 0.1~4.3 g/min에서는 입자크기가 감소하였고, 농도가 4.3~17.2 g/min 범위 내에서는

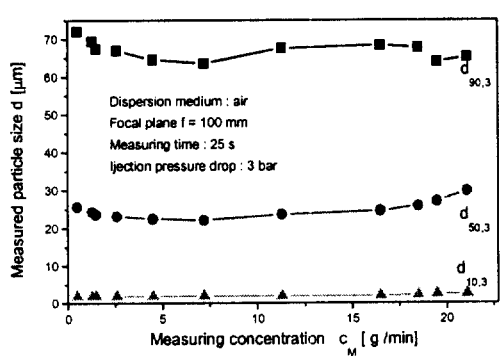


Fig. 9. Variation of mean particle size by the concentration c_m(g/min) at dry method in laser diffraction spectrometer.

입자크기가 약간씩 증가함을 볼 수 있었다.

4.3. 분석장치 시스템 변화에 따른 결과

분석장치에서 입사되는 레이저 각도조절을 위한 초점거리 변화에 의한 측정오차는 습식방법의 결과에서 따라 추정하였다. 초점거리 변화에 따른 정확한 측정결과를 위해서 분산용매는 isopropanol을 사용하여 입자크기를 분석하였다. 여기서 레이저 렌즈의 초점거리 f의 변화는 100~500 mm로 변화되도록 조절하였다. 렌즈의 초점거리 f는 측정cell내의 입자분포가 0.1~35μm일 때 f=20 mm이고, 0.5~175μm의 범위에서는 f=100 mm, 1~350μm내의 범위까지는 200 mm, 875μm까지는 f=500 mm로 측정이 가능하도록 제작되어졌다.[8]

Fig. 10의 결과에서 보면 평균크기가 20.5μm인 시료를 측정하기 위해서 초점 f가 200 mm 이상일 때는 큰 입자부분은 측정손실이 없지만 입자크기가 작은 부분의 측정오차가 발생함을 볼 수 있었다. 초점거리 변화에 따라서 입자크기를 분석한 결과 평균입자크기가 20.5μm이고 입경분포도는 0.1~300μm 범위 내에 분포하고 있기 때문에 렌즈의 초점거리 f는 100 mm으로 설치한 경우 가장 적은 측정오차로 나타내었다.

측정시간은 cell내에서 레이저 회절패턴에 따라서 측정된 입자수가 on-line으로 연결된 컴퓨터의 software에 전달되는 정확성에 따라 입경분포의 변화에 영향을 미치기 때문에 측정오차가 발생한다. 입자를 분석하는 동안 측정시간은 측정 cell내에 연결된 펌프의 공급율을 변화시켜 입자흐름 속도를 변화시키게된다. 이와 같이 측정 cell내의 흐름속도 변화에 따른 분석장치의 시스템적인 측정오차가 발생된다.[9]

Fig. 11의 결과에서 보면 통계학적으로 측정시간이 빠르면 평균입자가 90%에 해당하는 입경분포가 감소하였고, 입경분포중 50% 이하의 입자는 거의 변화가 없었다. 측정시간 변화에 의한 결과에서 보면 20 s 이내의 빠른 측정시간에서 측정오차가 음으로 발생하였다. 측정시간이 20 s를 전후로 해서 측정시간이 증가하면 입경분포가 90%와 50% 해당하는 입자들이 증가하였고, 10%에 해당하는 입자는 거의 변화가 없었고, 측정시간의 증가에 따라서 측

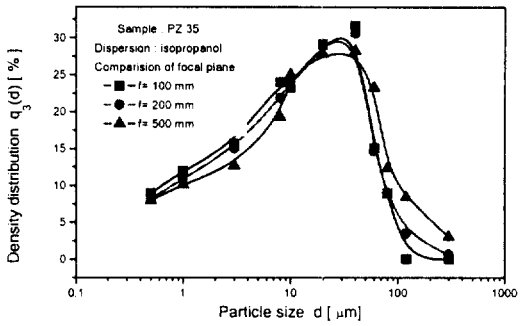


Fig. 10. Cumulative distribution as a function of particle size by the distance of focal plane (f) in laser diffraction spectrometer.

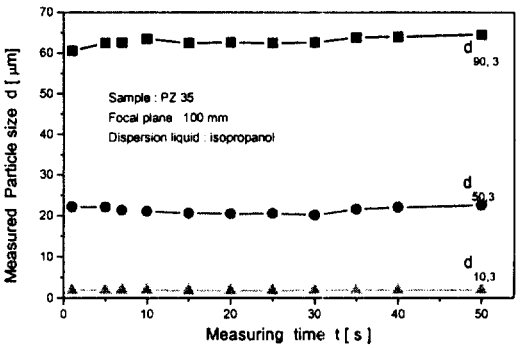


Fig. 11. Variation of particle size by the measuring time at the wet method in laser diffraction spectrometer.

정오차가 양으로 발생하였다. 측정시간의 변화에 따른 측정오차는 20~30s 범위 내에서 가장 적게 발생하였다.

측정빈도수는 측정결과가 표준입자 분석결과의 분포도와 같은 재현성으로 나타내기 위해서 중요한 역할을 한다. 측정빈도수에 따라서 발생되는 오차를 분석하기 위해서 측정횟수를 각각 3번에서 40번까지 연속적으로 측정하여 분석된 평균입자를 다음과 같은 통계학적인 분석모델을 이용하여 한계오차 범위를 나타내었다.[10]

$$\bar{d}_{50} = d_{50} \pm \frac{t_s \cdot s}{\sqrt{(d - d_{50})^{50}}}$$

여기서 t_s는 측정인자, 측정빈도수에 따른 편차 s는 $s=\sqrt{\frac{1}{N}\sum(d-d_{50})^2}$값을 이용하여 계산하였

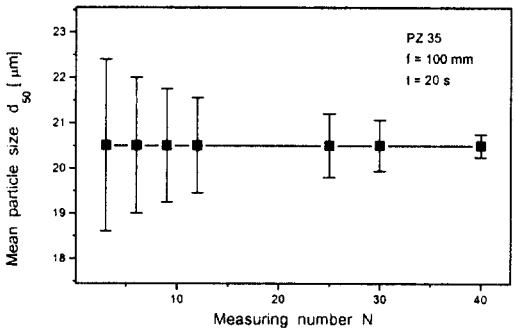


Fig. 12. Variation of mean particle size by measuring number N.

다. 이 모델식에 따라서 측정결과를 이용해서 계산된 측정오차의 한계범위를 Fig. 12에 나타내었다. 이 결과에서 보면 측정빈도수가 3번인 경우 20.5±1.9, 15번일 때 20.5±1.2, 40번일 때 20.5±0.25μm의 한계오차 범위로 나타났다. 따라서 측정빈도수가 증가할수록 한계오차 범위는 감소하였다.

5. 결 론

레이저회절 장치를 이용하여 입자크기를 분석할 때 재현성을 높이고, 측정오차를 줄이기 위해 실시한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 측정방법에 따른 측정오차는 건식방법에서는 입경분포가 큰 부분의 손실이 크게 나타났고, 습식 분석방법은 측정과정에서 응집효과로 인하여 미세한 부분의 입경분포 손실이 크게 나타났다. 따라서 표준입자 분석에 의한 분포도와 비교하면 재현성은 습식방법에 의한 결과가 높게 나타났다.
2) 습식방법에서 분산용매로 물과 isopropanol를 사용하여 입자크기를 분석한 결과 표준입자 분석결과와 비교하면 용매를 물로 사용한 경우 입자간의 결합할 수 있는 극성이 크게 작용함으로서 isopropanol를 사용한 경우 보다 응집효과가 증가하여 측정오차는 isopropanol이 20±1.4μm였고, 물은 20±6.5μm로 나타났다.
3) 건식 측정방법에서 주입부 압력변화에 따른 측정오차와 재현성을 비교하면 3 bar일 때 가장 효과적이었다. 이 결과에서 흐름 속도가 작거나 크면 입자크기에 따라 레이저회절 패턴이 변화되어 입자에 입사되는 레이저강도 분포를 변화시키기 때문에 적당한 주입압력으로 조절해야함을 볼 수 있었다.
4) 측정과정에서 분석시료의 응집효과를 줄이기 위해서 ultrasonic와 혼합전처리 과정에 따른 결과에서 보면 ultrasonic전처리 시간이 길수록 응집효과가 차단되어 미세한 입자가 분석되는 동안 응집에 의해서 손실되는 수가 거의 없기 때문에 측정오차가 적게 발생하였고, 혼합전처리에 따른 측정오차는 약 1 min까지는 완전혼합의 효과에 의해 측정오차가 적게 발생하였지만, 혼합시간이 1min 이후부터 혼합시간이 증가할수록 화학적 결합과 물리적 결합력의 증가로 다시 응집효과가 증가하여 측정오차가 크게 발생하였다.
5) 측정 cell내에 공급되는 시료의 농도변화에 따른 한계오차는 습식 분석방법에서 20~30%에서 가장 적게 발생하였고, 건식 분석방법에서 측정농도가 5 g/min 정도에서 한계오차가 적게 나타났고, 농도가 증가할수록 입경분포는 90%와 50%에 해당하는 분포경은 농도의 증가에 따라서 증가하였고, 10%의 해당되는 미세한 부분의 입경분포는 거의 변화가 없었다.
6) 분석장치의 시스템 변화에 따른 측정오차는 평균 입자가 20.5μm인 시료를 측정할 경우 f가 100 mm일 때 측정오차가 가장 적었고, 측정시간은 20~30s인 경우가 가장 효과적으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Leschonski, K. and Roethele, S., "A special feeder for diffraction pattern analysis of dry powers," Par. charact. 1, pp. 161~166 (1984).
2. Leschonki, K. and Heuer, M., "Erfahrungen mit einem neuen Geraet messung von partikelgrossenverteilungen aus beugungs-

spektren," *Europen symposium on particle characterization*, Nurnberg, pp. 515~537 (1984).

3. Roethele, H. and Naumann, H., "Die anwendung der Fraunhofer-beugung unter 1μm zur partikelgrossenanalyse von 0.1μm bis 2000μm," Sympatec Gmbh, Vortrag, 373~391(1992)
4. Loeffer, F., Staubabscheiden, Verlag, Stuttgart, New York, pp. 1~10(1988).
5. Polke, R. and Herrmann, W., "Charakterisierung von agglomeraten," chem-ing-tech, 4, 283~288(1979).
6. Burkholz, A. and Polke, R., "Laser diffraction spectrometers experience in particle size analysis," Par. charact. 1, pp. 153~160(1984).
7. Ulrich, J. Stepansik, M., "Einsatz des Beugungsspektrometers zur bestimmung der kristallgrosse bei hoeheren feststoffkonzentrationen," Preprints Bd. 1, 4. *Europaisches symposium partikelmesstechnik*, Nurnberg, pp. 395 ~408(1989).
8. Roethele, N. N., System Partikel Technik, Helos 12KA/LA, Bedienungshandbuch, p. 8(1988).
9. Hopf, W. and Bernhardt, C., "Einsatz eines laserbeugungsanalysators fuer granulometrische untersuchungen," Fachtagung, Vortrag, TU Dresden, Band 2, 42~50 (1989).
10. Allen, T., Particle size measurement, London(1974).