

論 文

## 온도보상형 온라인 굴절계를 이용한 해수의 염도 측정

최 한 옥\* · 김 영 한\*\*

### Salinity Determination Using Temperature Compensated On-Line Refractometer

*H. W. Choi · Y. H. Kim*

**Key Words** : 염도측정(Salinity Measurement), 굴절계(Refractometer), 온도보상형(Temperature-Compensated), 온라인측정(On-Line Measurement), 레이저 다이오드(Laser Diode)

#### Abstract

An on-line refractometer made of easily obtainable materials is built to determine the salinity and temperature of sea water, and its performance is examined by applying the refractometer to known salt solution. Since refractive index and temperature are measured simultaneously, it is possible to compensate the effect of temperature for accurate measurement.

The outcome of salinity measurement for the different concentrations of salt solution indicates that the device is suitable for the salinity measurement by yielding stable and reproducible reading

\* 동아대학교 공과대학 화학공학과

\*\* 정회원, 동아대학교 공과대학 화학공학과 교수

## 1. 서론

해수의 염도와 온도는 해수의 수질관리나 수산업을 위하여 연속적으로 측정하여야 할 필요가 있다. 해수의 염 농도가 변화하면 굴절률이 변화하므로 굴절률을 측정하여 해수의 염도를 측정하려는 시도는 이미 발표[1]된 바 있으나 온도보상형 저가의 굴절계를 사용한 염도 측정의 시도는 아직 수행된 바 없다. 기존의 전기전도도 측정에 의한 염도의 측정방식은 염도만의 측정이 가능하나 광학적 측정방식은 염도 이외에 탁도 및 적조의 조기 측정 등 광학적 변화를 초래하는 다른 물성의 변화를 동시에 측정할 수 있는 다목적 센서로의 개발을 가능하게 하는 이점을 가지고 있다.

화학공정산업이나 펄프, 제지, 음식료품 등의 분석과정에서는 액체의 농도 측정 및 정량분석 시 굴절계를 사용하여 시료 액체의 광선 굴절률을 측정하여 분석에 이용하는 화학분석 방법이 널리 이용되고 있다. 굴절률의 측정시 Abbe 굴절계나 Pulfrich 굴절계처럼 현미경이나 망원경과 같은 광학기기를 이용하는 방법과 광선을 둘로 나누는 2광선 간섭계로 기체 등의 굴절률 측정에 쓰이는 간섭계에 의한 방법 혹은 Brewster 각도법 등을 이용하는 방법들이 있다[2]. 이러한 기존의 굴절률 측정방법을 개선한 연구들이 최근 많이 발표되고 있다. 온도의 변화에 따른 굴절률의 변화를 보상하기 위한 방법으로 2중 파장을 이용하는 방법[3], 굴절률 측정의 안정성을 향상하기 위하여 헤테로다인 광과 프리즘을 이용한 방법[4], 2중 간섭계와 습도센서를 복합한 굴절계방법[5], 측면 굴절률의 측정에 의한 방법[6] 등이 소개된 바 있다.

굴절계를 이용한 용액의 농도 분석방법은 분석시간이 짧고 간단한 조작에 의해서도 정량분석이 용이하게 이루어 질 수 있으며 일정한 온도조건 하에서는 분석 시의 측정오차가 크지 않으므로 비교적 정확한 농도분석이 가능하다. 그러나 굴절률을 이용한 농도의 분석 시 온도변화에 따라 측정용액의 굴절률의 변화가 매우 민감하므로 일정한 온도조건에서 분

석을 하거나 온도변화에 따른 굴절률의 변화를 보상해 주어야 정확한 농도측정이 가능하여 굴절률의 온도 의존성을 해결하려는 노력이 계속되고 있다.

대부분의 굴절계는 임계각의 굴절률을 측정하고 굴절된 빛은 CCD (Charge Coupled Device)나 광전다이오드를 통해 빛의 굴절 정도를 감지한다. 그러나 이러한 굴절계들은 오프 라인으로 측정이 되거나 온라인으로 농도를 측정하는 경우에도 측정장치는 매우 고가의 장비들이 대부분이며 시료의 온도가 일정한 범위 내의 설정된 측정조건을 만족해야만 측정이 이루어지므로 분석시간이 길고, 유지 보수가 어렵다는 단점이 있다. 예를 들어 Kyoto Electronics의 온라인 굴절계(Model RA-510)의 경우 시료의 온도가 설정온도에서  $\pm 0.02$  °C 이내일 때 측정치를 출력하므로 시료의 온도가 일정하지 않거나 설정온도에서 많이 벗어나는 경우 측정에 소요되는 시간이 매우 길어 해수의 염도 측정에 사용하기에는 적합하지 않다. 굴절률은 염도에 따라 변하기도 하지만 온도에 의해서도 변하기 때문에 온도를 동시에 측정하여 보상을 해줄 필요가 있다. 염농도의 변화에 따라 해수의 밀도가 달라지며 빛이 서로 다른 밀도의 매체를 지날 때 굴절을 하게 되는 데 이때의 굴절률은 매체의 밀도에 밀접하게 연관되어 있다. 온도의 변화에 따라 매체의 밀도가 변화하며 역시 굴절률의 변화를 가져오기 때문에 온도의 보상이 필요하게 된다.

본 연구에서는 용액의 온도에 상관없이 온도에 따른 굴절률의 변화를 보상할 수 있고 온라인으로 굴절률 측정이 가능하여 해수의 염도 측정용으로 사용할 수 있는 굴절계를 자가 제작하여 염의 농도를 알고 있는 염용액에 대한 실험을 통하여 그 성능을 검증하였다. 이러한 실험을 통하여 분석 시간이 매우 짧고 온라인 농도 측정이 가능한 굴절계를 이용하는 방안을 제시하였으며 제작에 필요한 구체적인 사항을 자세하게 설명하였다. 그리하여 차후의 온라인 염도 측정이 필요한 연구자들에게 간단하게 제작하여 사용할 수 있는 온도 보상용 온라인 굴절계를 소개하고 이를 사용하는데 도움이 되고자 하였다.

## 2. 온라인 굴절계의 구조 및 제작

굴절률을 측정하는 온라인 굴절계의 전체구조를 그림 1에 나타내었다. 굴절계는 다음의 세부으로 나눌 수 있다. 즉, 레이저 발광부, 측정셀, 광전 센서로 구분할 수 있으며 레이저 발광부는 DC 3V 전원에 의해 레이저 광원이 시료 측정셀로 조사되게 된다. 여기서 사용한 레이저 광원은 레이저 다이오드로 보통의 레이저 포인터를 사용하였다. 측정셀에는 시료의 온도를 측정할 수 있는 세라믹 온도센서(직경 0.9 mm, 길이 15 mm의 마이크로형 백금저항 온도 센서, 코닉스 계기공업(주), 모델 C100/09158)가 부착되어 있다. 측정유체의 농도변화에 따라 레이저 광원의 굴절률이 변화하게 되고 따라서 혼합유체의 농도변화에 따라 굴절된 광원은 수광부의 광전센서(Hamamatsu Photonics, Japan, 1차원 PSD Model S3932)의 수광위치에 따라 각기 다른 전압신호를 발생하게 되며 그림 2의 증폭회로를 통하여 증폭된 전압신호는 A/D 컨버터를 거쳐 PC로 보내지게 된다. 여기서 레이저 발광부, 측정셀, 광전 센서는 모두 밀폐된 시스템 내에 설치되어지므로 주위의 빛에 대한 간섭을 받지 않게 되어 안전한 전압신호를 발생하게 된다. 레이저 광원과 측정셀, 광전센서의 미세한 움직임도 굴절률의 측정에 오차를 가져오므로 한 개의 알미늄판 위에 단단히 고정하였다.

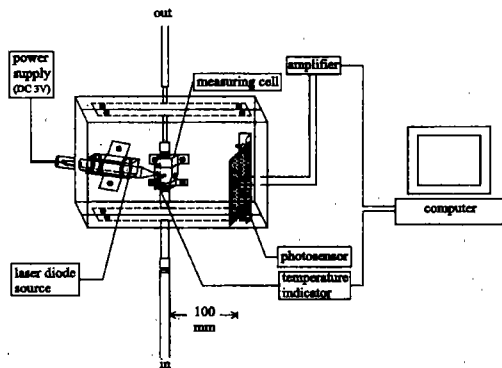


Fig. 1 Schematic diagram of a home-made on-line refractometer

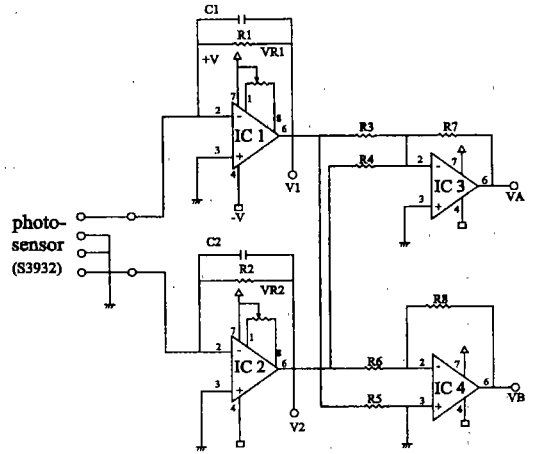


Fig. 2 Schematic diagram of an amplification circuit.

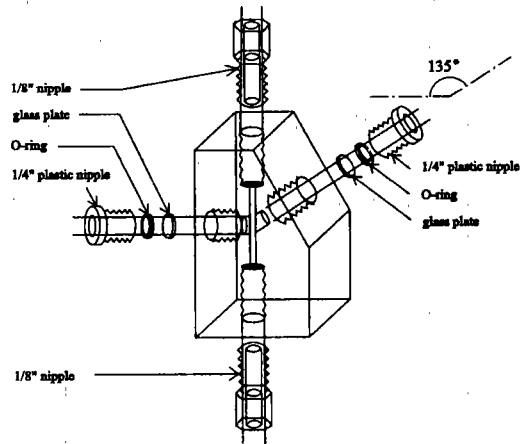


Fig. 3 Schematic diagram of a measuring cell.

그림 3은 시료의 유로와 레이저 조사가 이루어지는 측정셀에 대한 구조를 나타내었다. 그림 3은 측정셀의 제작과정을 표시한 것으로 그림 1의 측정셀 부분만 확대된 그림이다. 시료의 유로는 1/8인치 황동니플을 사용하여 시료의 양을 가능한 한 소량으로 하여 측정의 사망시간을 줄이도록 고려하였고 레이저의 조사가 이루어져 굴절이 되는 부분은 1/4인치

플라스틱 니플과 O-링 및 원형 유리판을 양단에 조립하여 제작하였다. 측정셀 내의 시료의 양은 0.8 mL이고 시료 도입부의 유로 내의 시료량은 0.6 mL이다. 셀에 고정되는 부분을 제외하고 플라스틱 니플이 외부로 노출된 부분은 톱으로 잘라서 굴절된 빛이 방해받지 않고 통할 수 있도록 하였다. 빛이 통과하는 두 개의 니플이 일직선을 이루지 않고 135°의 각을 이루는 것은 빛의 굴절을 고려한 것이다. 소형의 유리판은 굴절률이 고른 현미경 용 시료 유리판을 유리칼로 잘라서 제작하였다. 셀의 본체는 25mm 두께의 폴리프로필렌 판을 가공하여 제작하였다. 셀의 중앙에 시료가 통과하는 부분에 빛의 흐름에 방해가 되지 않도록 고려하여 1 mm 직경의 구멍을 뚫고 온도센서를 설치하였다.

굴절된 레이저 광을 1차원 광전센서를 이용하여 수광위치에 따라 각기 다른 전압신호를 발생하게 되는 것을 이용하였다. 즉 굴절률에 따라 광전센서에 빛이 닿는 부분이 다르고 이에 따라 서로 다른 전압신호가 발생하며 이 전압신호는 증폭회로를 거쳐 PC에 보내지도록 하였다. 증폭회로는 간단히 제작할 수도 있으나 기 제작된 기성품(Hamamatsu Photonics, Japan, Model C3683-01)을 활용하였다. 증폭회로의 센서전압  $V_A$ 와  $V_B$ 의 두 전압을 따로 입력하여 PC에서 그 차이를 계산하면 된다. 광전센서의 전압신호와 온도 지시계의 전압신호를 PC에 입력하기 위하여 그림 4의 적분형 A/D 변환기를 제작하여 연결 사용하였다. 시판의 축차형 A/D 변환기는 고속 측정이 가능하나 본 실험의 경우는 측정속도에 비해 측정값의 안정성이 더 중요하므로 적분형 A/D 변환기를 사용하였다. 그림 4의 4051은 신호의 multiplexer IC이고 MC14433은 A/D 변환기이며 74373 데이터 latch IC이다.

### 3. 실험

그림 1에 나타낸 온라인 굴절률 측정장치를 이용하여 굴절률을 측정하였다. 굴절률의 측정에 사용된

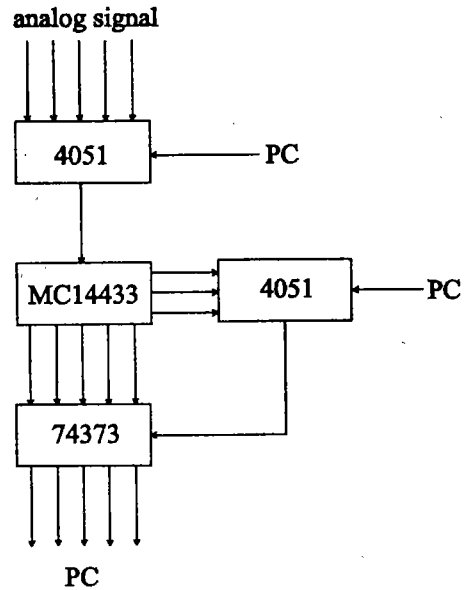


Fig. 4 Schematic of an A/D converter.

시료는 염농도가 2.5%, 3%, 3.5%의 세 가지에 대하여 각각의 농도별로 조제된 염용액을 측정셀의 하부의 유체 유입구를 통하여 공급하였다. 또 염의 농도가 2.5%에서 0.2% 씩 증가하는 순으로 변화시켜 가며 염농도의 변화에 따른 굴절률의 변화를 측정하였다. 이러한 범위의 염농도는 실제 해수의 염농도 변화를 고려하여 설정한 농도이다. 시료에 기포가 포함되어 측정셀 내에 기포가 체재하면 정확한 굴절률을 측정할 수 없으므로 기포의 측정셀 내 체류를 방지하기 위하여 셀의 하부로부터 시료를 공급하였다. 이때 굴절된 레이저 광을 광전센서에서 수광하여 전압신호를 발생시킨다. 한편 시료의 온도를 측정하기 위하여 측정셀에 설치된 온도센서와 온도지시계를 이용하여 온도의 전압신호를 동시에 PC에 입력되도록 하였고 온도 변화에 따라 시료의 굴절률 변화 정도를 염도 계산식으로 염도를 계산할 때 보정할 수 있도록 하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

염용액의 농도 변화에 따라 자가제작 굴절계로 측정된 전압과 온도의 변화를 그림 5에 나타내었다. 농도의 변화를 염의 농도가 2.5%에서 0.2% 씩 증가하는 순으로 변화시켜 가면서 준비한 시료를 굴절계에 공급하여 5초 간격으로 50회 씩 측정값이 그림의 상단에 나타나 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 약 0.05%의 농도변화를 충분히 감지할 수 있음을 알 수 있고 해수의 염도를 천분률로 측정함을 고려할 때 충분한 정도의 염도측정을 얻을 수 있다. 또 최초의 농도로 변화시켰을 때 처음의 전압이 측정되었음은 측정의 안정성이 우수함을 보여주는 것이다. 이 때의 온도 변화를 동시에 측정하여 그림의 하단에 나타내었다.

그림 6에는 자가제작 굴절계로 측정된 전압을 실제의 굴절률로 환산하기 위한 전압과 굴절률의 관계를 나타낸 것이다. 자가제작 굴절계는 전압을 출력하므로 실제의 굴절률은 직접 나타내지 않는다. 그러므로 굴절계로 측정된 전압을 실제의 굴절률과 비교하기 위하여 동일한 시료에 대해 자가제작 굴절계

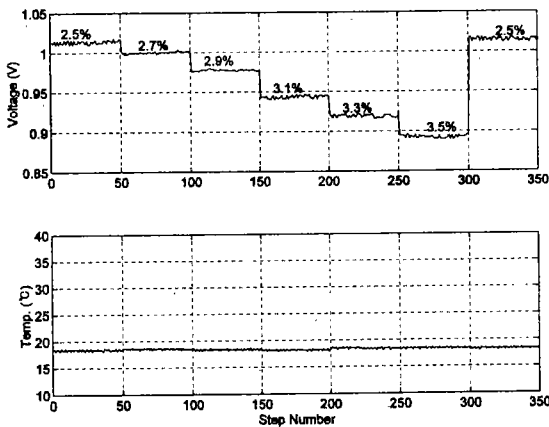


Fig. 5 Variation of measured voltage and temperature for salt solution having concentration between 2.5% and 3.5%.

로 측정된 전압과 정밀굴절계 (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Japan; Model RA-510)로 측정된 굴절률을 그림 6에 도시하였다. 본 연구의 굴절계로는 굴절률을 직접 측정하는 대신 전압을 측정하므로 동일한 시료를 사용하여 전압을 측정하고 그 전압에 상응하는 굴절률을 정밀 굴절계로 측정하여 자가제작 굴절계에서 측정된 전압으로부터 굴절률을 환산하기 위한 보상곡선으로 그림 6을 만들었다. 2.5%, 3.0%, 3.5%의 염용액을 자가제작 굴절계로 20 °C에서 측정된 전압과 동일한 시료를 정밀굴절계로 측정된 굴절률을 그림에 도시하였다. 이 그림으로부터 자가제작 굴절계로 측정된 전압을 사용하여 실제의 굴절률을 알아낼 수 있다. 또 온도의 변화에 따른 굴절률의 변화를 보기 위하여 2.5%, 3.0%, 3.5%의 염용액을 사용하여 온도를 연속적으로 변화시키면서 온도와 전압을 동시에 측정하여 그림 7에 나타내었다. 이때의 온도변화 속도는 분당 약 0.1 °C였다. 그림 6과 그림 7은 온도가 20 °C일 때이나 그림 5는 온도가 약 18 °C이므로 전압의 측정치에 차이가 있다.

그림 5의 결과와 그림 7의 결과를 이용하여 자가제작 굴절계에서 측정된 전압과 온도를 이용하여 시료의 농도를 계산하는 식을 다음의 다변수 2차식

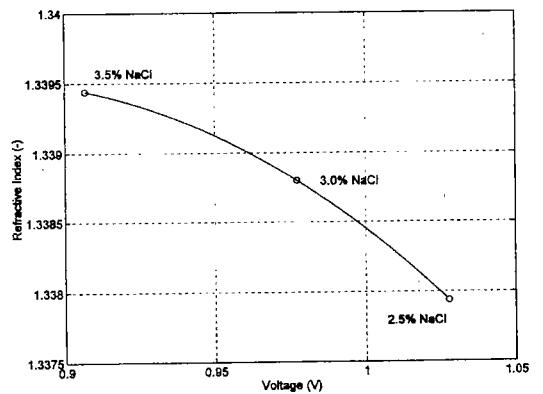


Fig. 6 Relation of measured voltage and refractive index of three different concentrations of solution at the temperature of 20 °C.

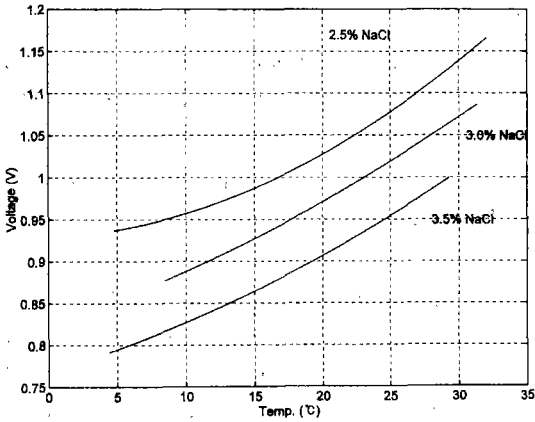


Fig. 7 Dependence of measured voltage on temperature variation.

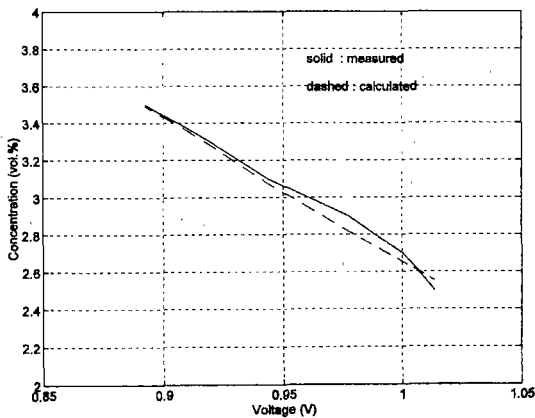


Fig. 8 Comparison of calculated concentration for known concentration solutions.

으로 만들었다.

$$C = 11.36 - 12.76V + 3.361V^2 + 0.09173T + 0.001436T^2 - 0.08017VT \quad (1)$$

여기서 C는 % 단위의 농도이고 V는 볼트 단위의 전압이며 T는 °C 단위의 온도를 나타낸다. 식 (1)로부터 시료의 전압과 온도를 측정하여 농도계산이 가능하다. 실제 농도를 알고 있는 시료에 대해 전압과

온도를 측정하여 식 (1)로 농도를 계산하여 그 차이를 그림 8에 표시하였다. 4.4 °C에서 31.8 °C 범위의 온도변화에서 얻어진 측정치와 계산치의 비교이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 식으로 계산한 값이 실제 농도에 근사함을 보이고 있다. 식 (1)은 실험결과만으로 계산한 실험식이므로 차원적으로는 의미가 없다. 온도의 보상은 식 (1)에 나타나 있는 것처럼 염도의 계산 시 온도의 항이 포함되어 있어 측정된 온도만큼 염도계산에 보정이 되게 되어있다. 4.4도에서 31.8도의 온도변화와 2.5% - 3.5%의 농도변화가 있을 때 측정된 자료를 회귀분석하여 식(1)을 얻었다.

여기서 측정된 시료의 농도범위가 2.5% - 3.5%이기 때문에 전 범위의 농도측정은 불가능하나 해수의 염도측정 목적의 농도측정은 대부분 이러한 범위 내의 농도변화를 측정하는 경우가 대부분이므로 농도측정 범위가 좁은 것은 큰 문제가 되지 않는다. 아울러 시료의 농도범위에 상관없이 굴절률의 변화가 있는 영역에서는 모두 적용이 가능하다.

시료의 농도에 따라 굴절률의 변화가 있는 경우에는 본 연구의 굴절계를 사용할 수 있으므로 염도 이외의 경우에도 농도에 따라 굴절률의 변화가 있는 시료에는 적용 가능하며 다성분계의 시료인 경우에도 굴절률의 변화로부터 농도의 측정이 가능하다.

본 실험의 자가제작 굴절계는 시중가 5만원 상당의 광전센서를 제외하고 나머지 재료는 모두 간단하고 쉽게 구할 수 있는 부품을 사용하였기 때문에 경제성이 우수하며 측정의 정도는 염도의 측정용으로 사용하기에 만족할 만하다.

### 5. 결론

실험실에서 간단하게 제작하여 사용할 수 있는 소형의 농도 측정용 온라인 굴절계를 자가제작하여 해수의 염도 측정을 위한 실험을 실시하였다. 시료의 농도변화와 온도변화에 따른 굴절률의 변화정도를 전압으로 측정하여 농도를 계산해 냄으로서 그

성능을 시험하였다. 측정의 결과로부터 재현성과 정도가 해수의 염도 측정기기로서 만족할 만한 수준임을 알 수 있었다.

기존의 온라인 굴절계가 넓은 온도 범위에서 사용할 수 없음을 보완하여 본 연구의 굴절계는 넓은 온도 범위의 시료를 현장에서 직접 채취하여 온라인으로 측정할 수 있는 기능이 있고 측정시간이 매우 짧아 해수의 염도와 온도의 측정에 널리 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

### 감 사

본 연구는 한국과학재단지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

### 참고문헌

- 1) H. Minato, Y. Kakui, A. Nishimoto and M. Nanjo, "Remote refractive index difference meter for salinity sensor," *IEEE Trans. on Instr. and Meas.*, vol. 38, no. 2, pp. 608-612, 1989.
- 2) H. Fang and P. Juncar, "A new simple compact refractometer applied to measurements of air density fluctuations," *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, no. 7, pp. 3160-3167, 1999.
- 3) A. Hanning and J. Roeraade, "A spectroscopic refractometer for temperature-independent refractive index detection," *Anal. Chem.*, vol. 69, no. 8, pp. 1496-1503, 1997.
- 4) D.-C. Su, J.-Y. Lee and M. H. Chiu, "New type of liquid refractometer," *Opt. Eng.*, vol. 37, no. 10, pp. 2795-2797, 1998.
- 5) W. Lukosz, C. Stamm, H. R. Moser, R. Ryf and J. Dubendorfer, "Difference interferometer with new phase-measurement method as integrated-optical refractometer, humidity sensor and biosensor," *Sensors and Actuators B* vol. 39, pp. 316-323, 1997.
- 6) G. J. Veldhuis, L. E. W. van der Veen and P. V. Lambeck, "Integrated optical refractometer based on waveguide bend loss," *J. Lightwave Tech.*, vol. 17, no. 5, p. 857, 1999.