

침적식 온라인 굴절계를 이용한 알코올 농도의 측정

Concentration Measurement of Alcohol Solution Using Immersion-Type On-Line Refractometer

정 옥 진, 김 영 한
(Ok Jin Joung and Young Han Kim)

Abstract : An immersion-type on-line refractometer useful for the in-situ measurement of chemical composition and temperature is developed, and its performance is examined by applying the refractometer to known alcohol solution having concentrations between 0 vol. % and 25 vol. %. Because refractive index and temperature are measured simultaneously, it is possible to compensate the effect of temperature for fast and direct measurement.

The outcome of composition measurement for the different concentrations of alcohol solution indicates that the device is suitable for the chemical composition measurement by yielding stable and reproducible reading.

Keywords : refractometer, immersion-type, on-line measurement, chemical measurement, process measurement

I. 서론

많은 유기 또는 무기 화합물의 용액이 농도에 따라 굴절률이 변화하는 것이 이미 잘 알려져 있어 용액의 굴절률을 측정하여 농도를 알아내는 방법이 실용화 되어 있다. 특히 고성능 액체 크로마토그래프 (HPLC)에서 굴절계가 분리된 시료의 성분을 감지하는 감지기로 사용되고 있음은 굴절계 활용의 대표적인 예가 될 수 있다. 이러한 굴절계를 사용하면 피측정물질의 광학적 특성변화를 전기적 신호로 얻을 수 있어 매우 빠른 속도로 측정이 가능하고 전기신호를 이용한 온라인 측정이 가능하다. 이러한 굴절계의 잇점은 측정장치의 자동화와 무인화에 필수적으로 활용될 수 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[1]. 이러한 기존의 굴절률 측정방법을 개선한 연구들이 최근 많이 발표되고 있다. 온도의 변화에 따른 굴절률의 변화를 보상하기 위한 방법으로 2중 파장을 이용하는 방법[2], 굴절률 측정의 안정성을 향상하기 위하여 헤테로다인 광과 프리즘을 이용한 방법[3], 2중 간섭계와 습도센서를 복합한 굴절계방법[4], 측면 굴절률의 측정에 의한 방법[5] 등이 소개 된 바 있다. 또 굴절률 측정의 정도를 높이기 위하여 2개의 서로 다른 파장을 가진 광원을 이용하는 측정방법[6]과 다이오드 레이저 광을 이용한 초소형 굴절계[7]가 개발되어 있다.

굴절률의 측정 시 온도가 변화하면 측정값이 온도에 매우 민감하게 변화하므로 일정한 온도조건에서 측정을 하거나 온도변화에 따른 굴절률의 변화를 보상해 주어야 정확한 굴절률 측정이 가능하므로 굴절률의 온도 의존성을 해결하려는 노력이 계속되고 있다.

현재 많이 사용하는 자동식 굴절계는 굴절률 측정을 위한 빛의 측정을 위해 CCD (Charge Coupled Device)나 광전 다이오드를 사용하여 빛의 굴절 정도를 감지한다. 이러한 굴절계들은 오프 라인으로 보통 사용하며 온라인으로 사용하는 경우에도 온도보상이 되지 않아 시료의 온도가 일정한 범위 내에 도달하도록 따로 온도조절 장치가 부착되어 있어 장치의 소형화에 어려움이 따른다. 또 온도조절을 위하여 측정시간을 많이 소요하는 단점을 갖고 있다. 예를 들어 온라인 정밀 굴절계 (Kyoto Electronics Co., Japan, Model RA-510)의 경우 시료의 온도가 설정온도에서 ± 0.02 . C 이내일 때 측정치를 출력하므로 시료의 온도가 일정하지 않거나 설정온도에서 많이 벗어나는 경우 온도조절에 많은 시간을 필요로 하여 측정 시간이 매우 길다. 또 장치가 커서 공정에 직접 투입하여 온라인으로 사용하기에는 적합하지 않다. 뿐만 아니라 굴절률은 농도에 따라 변하기도 하지만 온도에 의해서도 변하기 때문에 온도를 동시에 측정하여 보상을 해줄 필요가 있다. 또 결정화 공정이나 화학반응기 등에서와 같이 공정 중의 농도를 장치 내에서 직접 측정할 수 있으면 매우 유용하게 사용할 수 있는데 이러한 목적으로는 굴절계를 용액에 직접 투입할 수 있는 것이 필요하다.

본 연구에서는 용액의 농도를 굴절률로부터 온라인으로 측정할 수 있는 장치를 개발하고 그 성능을 시험해 보

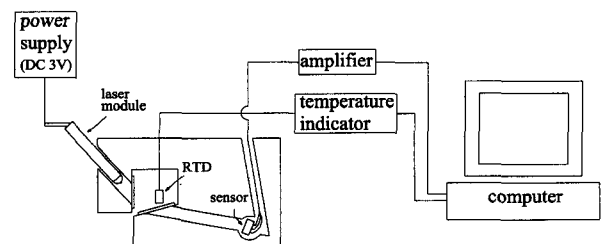


그림 1. 침적식 온라인 굴절계의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of an immersion-type on-line refractometer.

논문접수 : 2002. 11. 30., 채택확정 : 2003. 4. 2.
정옥진, 김영한 : 동아대학교 화학공학과
(okjinny74@hotmail.com/yhkim@mail.donga.ac.kr)
※ 본 논문은 동아대학교 교비연구지원을 받았습니다.

고자 한다. 용액의 농도를 쉽게 측정하기 위하여 측정장치를 장치에 침적할 수 있게 하였으며 온도에 상관없이 온도에 따른 굴절률의 변화를 보상할 수 있고 온라인으로 농도를 측정할 수 있도록 제작하였다. 이렇게 제작된 굴절계의 성능은 기저 농도의 알코올 용액을 사용하여 측정정도와 온도 의존성을 조사하였다.

II. 온라인 굴절계의 구조 및 제작

굴절률을 측정하는 침적식 온라인 굴절계를 포함한 전체 실험장치를 그림 1에 나타내었다. 우선 굴절계는 레이저 발광부, 측정부, 광전 센서로 구성되어 있으며 자세한 구조적 배치와 치수는 그림 2에 표시되어 있다. 침적식으로 사용이 가능하도록 20mm 두께의 폴리프로필렌 판을 그림 2의 치수에 맞게 자르고 레이저 발광부와 광전센서가 액체에 젖지 않도록 폴리프로필렌 판의 가운데에 구멍을 뚫어 그림에서와 같이 다이오드 레이저 발광부와 광전센서를 배치하였다. 발광부와 센서의 구멍에 액체가 들어가지 않도록 측정부 쪽의 구멍 끝에 현미경용 슬라이드 유리를 막아 에폭시 수지로 접착하였다. 또 광전센서의 위치가 레이저 광에 정확하게 맞도록 조정하기 위하여 광전센서가 보이도록 광전센서의 측면으로 작은 구멍을 뚫고 구멍위에도 마찬가지로 슬라이드 유리를 잘라 에폭시 수지로 접착하였다. 측정셀은 레이저 광이 액을 통과할 수 있도록 액의 중앙에 충분히 담가 굴절률을 측정하였다. 본연구와 유사한 굴절계를 발표[8]한 바 있으나 여기서는 침적식으로 개선하여 제작하였다.

레이저 발광부는 DC 3V 전원을 사용하는 다이오드 레이저 모듈로부터 발광되어 측정셀로 조사되게 된다. 여기서 사용한 레이저 모듈은 보통의 레이저 포인터로 사용하는 것을 이용하였다.

측정셀에는 시료의 온도를 측정할 수 있는 세라믹 온도 센서(직경 0.9 mm, 길이 15 mm의 마이크로형 백금저항 온도 센서(코닉스 계기공업(주), 모델 C100/09158)를 레이저광이 지나가는 경로를 방해하지 않도록 경로의 측면에 설치하여 실제 빛이 지나가는 액체의 온도를 측정할 수 있게 배

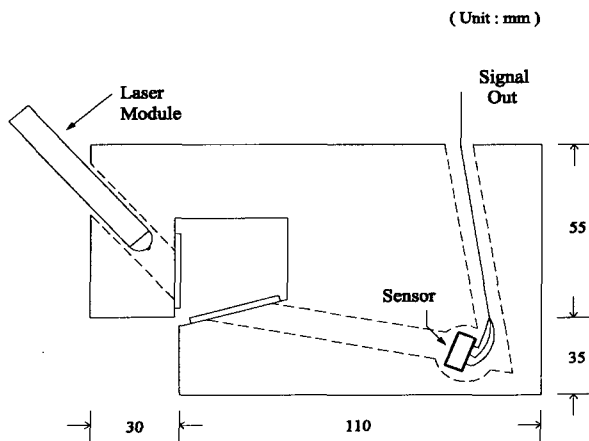


그림 2. 측정 셀의 개략도.
Fig. 2. Schematic diagram of a measuring cell block.

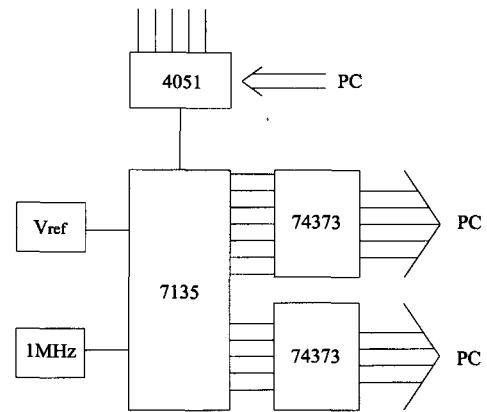


그림 3. 고 정도 A/D 변환기의 개략도.
Fig. 3. Schematic of a high precision A/D converter.

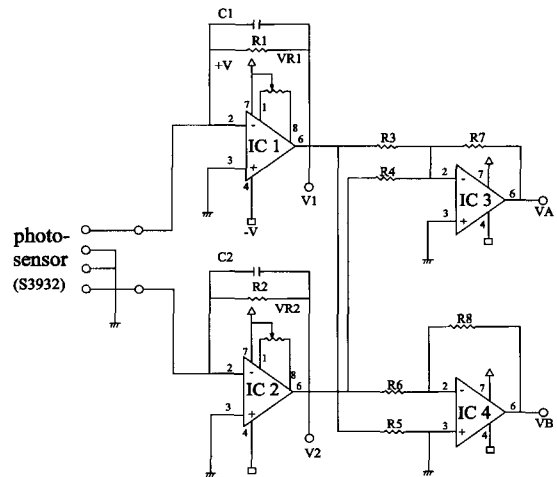


그림 4. 증폭회로의 개략도.
Fig. 4. Schematic diagram of an amplification circuit.

치하였다. 저항온도계는 온도조절지시계(오토닉스(주), 모델 TZ4W-R4R)에 연결하여 4-20 ma 표준신호에 의한 온도를 측정하고 100옴의 전기저항을 이용하여 전압신호로 바꾼 다음 그림 3의 A/D변환기를 거쳐 PC에 측정된 온도의 디지털 값을 온라인으로 입력하였다.

측정액체의 농도변화에 따라 레이저 광원의 굴절률이 변화하게 되고 따라서 시료의 농도변화에 따라 굴절된 광원은 수광부의 광전센서 (Hamamatsu Photonics, Japan, 1차원 PSD Model S3932)의 수광위치에 따라 각기 다른 전압신호를 발생하게 되며 그림 4의 증폭회로(Hamamatsu Photonics, Japan, Model C3683-01)를 통하여 증폭된 전압신호는 그림 3의 A/D 컨버터를 거쳐 PC로 보내지게 된다. 본 실험에서는 시중에서 구할 수 있는 축차추정식 A/D변환기를 사용하지 않고 그림 3의 적분형 A/D변환기를 자가제작 사용하였다. 제작된 A/D변환기는 변환속도가 느린 대신 측정신호의 잡음에 영향을 받지 않기 때문에 실험결과를 얻기에 매우 편리한 이점이 있고 변환의 해상도가 약 14 bit에 해당하므로 실험에서 측정정도도 상당히 얻을 수 있다. 다만 1초에 4개 정도의 샘플링이 가능하지만 이러한 측정속도는 본

실험에서 전혀 문제가 되지 않는다. 그림 3의 4051은 신호의 multiplexer IC이고 7135는 A/D 변환 IC이며 74373 데이터 latch IC이다.

III. 실험

그림 1에 나타난 침적식 온라인 굴절률 측정장치를 이용하여 굴절률을 측정하였다. 굴절률의 측정에 사용된 시료는 알코올 용액의 농도를 고려하여 0 vol. %에서 20 vol. % 범위 내에서 1 % 단위로 증가시키면서 서로 농도가 다른 용액의 전압을 측정하고 마지막으로 처음의 농도의 시료에 대해 측정하여 측정의 재현성을 검증하였다. 동시에 온도를 온라인으로 측정하여 얻어진 굴절률의 온도보정이 가능하도록 하였다. 레이저 모듈에서 발생한 빛이 시료를 통과하면서 굴절된 레이저 광을 광전센서에서 수광하여 전압신호를 발생시키고 이를 A/D변환기를 거쳐 PC에 입력한다. 실험중의 측정신호는 온라인으로 입력되며 측정값과 시간을 동시에 메모리에 저장하여 차후의 실험자료 정리에 참고할 수 있게 한다.

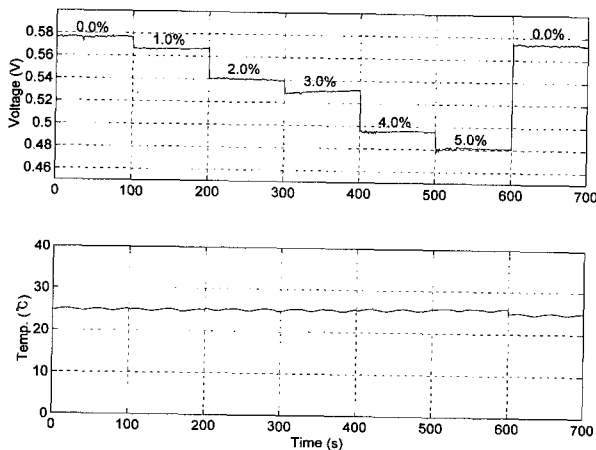


그림 5. 0 vol.%에서 5 vol. % 사이의 농도를 가지는 알코올 용액에서의 측정 전압과 온도의 변화.

Fig. 5. Variation of measured voltage and temperature for alcohol solution having concentration between 0 vol. % and 5 vol. %.

IV. 결과 및 고찰

기존농도의 알코올 용액에 대해 침적식 굴절계로 측정된 전압과 온도의 변화를 그림 5에 나타내었다. 농도의 변화를 알코올의 농도가 0 vol. %에서 1 % 씩 증가하면서 1초 간격으로 100회 씩 측정된 전압이 그림의 상단에 나타나 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 약 0.2 %의 농도변화를 충분히 감지할 수 있음을 알 수 있어 공업용 측정 장치로 사용이 가능함을 보여주고 있다. 또 최초의 농도로 변화시켰을 때 처음의 전압과 거의 유사한 전압이 측정되었음은 굴절계의 재현성이 양호함을 보여주는 것이다. 그림 5의 하단에는 동시에 측정된 온도를 나타내었다. 여기서는 농도에 의한 굴절률의 변화를 따로 관찰하기 위하여 온도는 거의 일정하게 유지하였다. 동일한 측정을 10 vol. % 용액에

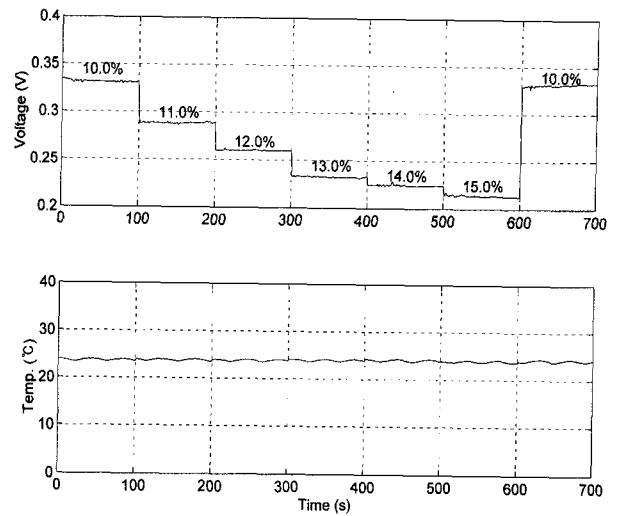


그림 6. 10 vol. %에서 15 vol. % 사이의 농도를 가지는 알코올 용액에서의 측정 전압과 온도의 변화.

Fig. 6. Variation of measured voltage and temperature for alcohol solution having concentration between 10 vol. % and 15 vol. %.

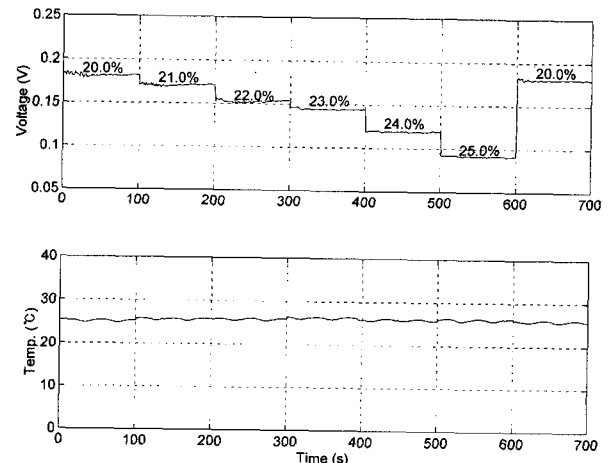


그림 7. 20 vol. %에서 25 vol. % 사이의 농도를 가지는 알코올 용액에서의 측정 전압과 온도의 변화.

Fig. 7. Variation of measured voltage and temperature for alcohol solution having concentration between 20 vol. % and 25 vol. %.

서 시작하여 같은 방법으로 측정된 결과가 그림 6에 나타나 있다. 그림 5에서와 유사한 결과가 얻어졌음을 알 수 있다. 또 20 vol. %에서 시작한 측정의 결과가 그림 7에 도시되어 있다. 앞의 두 그림과 유사한 결과가 얻어졌음을 알 수 있고 비교적 넓은 범위의 알코올 농도에 대해 측정이 가능함을 보여주고 있다.

본 실험의 굴절계는 굴절률 대신 전압을 측정하므로 측정된 전압을 굴절률로 환산할 필요가 있어 정밀굴절계 (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Japan; Model RA-510)로 측정된 굴절률과 본 실험에서의 측정전압을 그림 8에 도시하였다. 전압과 실제의 굴절률은 완전한 직선관계를 보

이지는 않지만 전압으로부터 굴절률을 환산해내는 것은 어렵지 않다. 정밀굴절계가 25°C에서 측정치를 표시하기 때문에 그 온도에서의 측정치를 비교한 것이다.

온도의 변화에 따른 굴절률의 변화를 보기 위하여 0 vol. %, 10 vol. %, 20 vol. %의 알코올용액을 사용하여 온도를 연속적으로 변화시키면서 온도와 전압을 동시에 측정하여 그림 9에 나타내었다. 측정은 1초 간격으로 하였으며 온도 변화 속도는 분당 약 0.2°C였다.

그림 5-7의 결과와 그림 9 결과를 이용하여 자가제작 굴절률계에서 측정된 전압과 온도를 이용하여 시료의 농도를 계산하는 식을 다음의 다변수 2차식으로 만들었다.

$$C = 22.88 + 14.65 V - 18.25 V^2 - 2.68 T + 0.112 T^2 - 1.95 VT \quad (1)$$

여기서 C는 % 단위의 농도이고 V는 볼트 단위의 전압이며 T는 °C 단위의 온도를 나타낸다. (1)로부터 시료의 전압과 온도를 측정하여 농도계산이 가능하다. 실제 농도를 알고 있는 시료에 대해 전압과 온도를 측정하여 (1)로 농도를 계산하여 그 차이를 그림 10에 표시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 식으로 계산한 값이 실제 농도에 근사함을 보이고 있다. 온도의 보상은 (1)에 나타나 있는 것처럼 농도의 계산 시 온도의 항이 포함되어 있어 측정된 온도만큼 농도계산에 보정이 되게 되어있다.

여기서 측정된 시료의 농도범위가 0 vol. % - 25 vol. % 이기 때문에 전 범위의 농도측정은 불가능하나 일반적인 공업용 측정 목적의 농도측정은 대부분 좁은 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. 또 본 실험의 자가제작 굴절계는 염가의 재

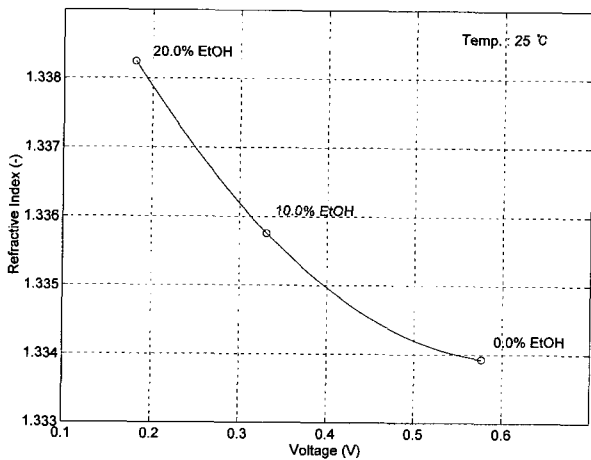


그림 8. 25°C의 세가지 다른 농도 용액에서의 굴절율과 측정 전압 사이의 관계.

Fig. 8. Relation of measured voltage and refractive index of three different concentrations of solution at the temperature of 25°C.

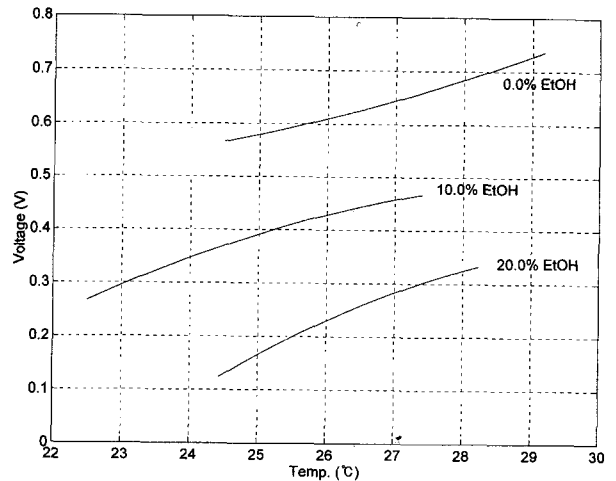


그림 9. 온도 변화에 따른 측정 전압의 변화.

Fig. 9. Dependence of measured voltage on temperature variation.

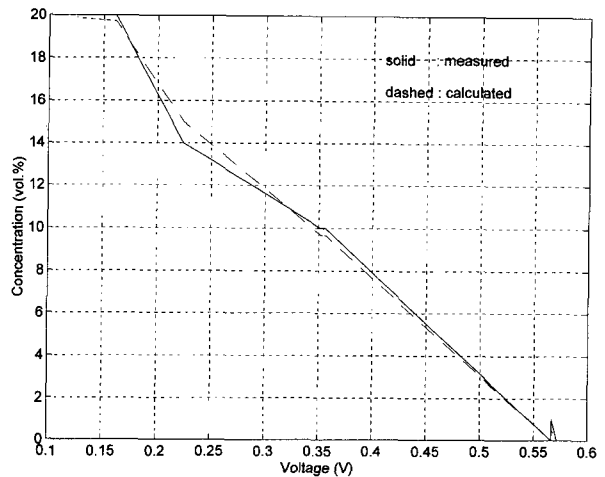


그림 10. 기지 농도 수용액에 대한 계산된 농도 값과의 비교.

Fig. 10. Comparison of calculated concentration for known concentration solutions.

료를 사용하여 제작하였기 때문에 경제성이 우수하며 측정의 정도는 일반적인 공업용 농도의 측정용으로 사용하기에 만족할 만하다. 아울러 굴절계를 용액 중에 넣어 사용할 수 있으므로 공정 중의 실제 농도를 측정할 수 있는 잇점이 있다.

본 연구에서 적용한 알코올 농도 0 - 25 vol. %의 범위가 활용될 수 있는 곳은 발효에 의한 알코올 제조공정과 음용주류 생산공정 등을 들 수 있다. 이들 공정에서 불순물이 함유되어 굴절률의 변화를 일으킨다면 불순물의 농도에 따른 알코올 농도계산식을 다시 만들 필요가 있다. 또 고농도의 알코올이나 메타놀 등에 대해서도 실험을 통하여 측정된 전압으로부터 식 (1)과 유사한 농도 계산식을 만들어 활용할 수 있다. 이때 온도보정을 동일한 방법으로 할 수 있다. 순수한 알코올 제품을 측정하는 경우를 제외하고 공정 중의 알코올 농도 측정에서 0.2 %의 정밀도는 연속식 온라인 공

정 관리에 활용하기에 충분하다.

V. 결론

용액의 농도와 온도의 측정이 용이하도록 설계된 침적식 온라인 굴절계를 제작하여 알코올 용액에서 굴절률과 온도를 측정하여 그 성능을 시험하였다. 시료의 농도변화와 온도변화에 따른 굴절률의 변화정도를 전압으로 측정하여 농도를 계산해 냄으로써 제작된 굴절계가 보통의 농도 측정에 사용되는 0.2 %까지의 농도를 충분히 측정해 낼 수 있고 또 기존의 굴절계와는 다르게 온도의 측정과 온도변화에 따른 굴절률의 보상이 가능함을 제시하였다. 또 측정의 결과로부터 굴절계의 정도 뿐 만 아니라 재현성이 양호함을 입증하였다.

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

참고문헌

- [1] 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.
- [2] A. Hanning and J. Roeraade, "A spectroscopic refractometer for temperature-independent refractive index detection," *Anal. Chem.*, vol. 69, no. 8, pp. 1496-1503, 1997.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Z. M. Qi, N. Matsuda, J. H. Santos, A. Takatsu and K. Kato, "Prism-coupled multimode waveguide refractometer," *Optics Lett.*, vol. 27, no. 9, pp. 689-691, 2002.
- [7] B. Bodermann, M. Keppert and A. Abou-Zeid, "Diode laser refractometer for flight measuring technique," *Tech. Messen*, vol.69, no. 6, pp. 317-322, 2002.
- [8] 함태원, 김영한, "온라인 굴절계를 이용한 알코올 농도의 측정," 제어·자동화·시스템공학 논문지, vol. 7, no. 5, pp. 427-431, 2001.



정 옥 진

1974년 2월 21일생. 1998년 동아대학교 화학공학과 학사. 2000년 동아대학교 화학공학과 석사. 2002년 동아대학교 화학공학과 박사과정. 2000년-2001년 산업과학연구원 위촉연구원. 관심분야 : 화학공정센서 및 계측.



김 영 한

1952년 8월 21일생. 1976년 동아대학교 화학공학과 학사. 1980년 한국과학기술원 화학공학과 석사. 1984년 미국 Lamar Univ. 화학공학과 박사. 관심분야 : 화학공정설계, 화학공정제어, 화학공정센서.