

다파장-전반사계를 이용한 액상 혼합물의 체적성분비 측정

Volumetric ratio measurement for liquid mixture by using multi-wavelength total reflectometry(MWTR)

* 박경웅¹, # 김수현², 권순근³, 류성윤⁴, 이형철⁵

*G. W. Park¹, #S. H. Kim(soohyun@kaist.ac.kr)², S. G. Kwon³, S. Y. Ryu⁴, H. C. Lee⁵

¹ 한국과학기술원 기계공학과

Key words : bio sensor, volumetric ratio of mixture, mixing rule, multiple wavelength total reflectometry(MWTR)

1. 서론

현재 환경오염물질 또는 위험물질의 측정은 많은 관심을 받고 있으며 특히 정량적인 분석이 가능하고 쉽고 빠르게 측정 가능한 바이오센서의 요구가 증가하고 있다. 환경오염을 일으키는 물질은 그 상태에 따라 고체, 액체, 기체로 분류할 수 있으며 기체의 경우 cavity-enhanced spectroscopy 기법, 그리고 고체의 경우 x선 회절을 이용한 측정이 그 해결책으로 제시되고 있다. 그러나 액체의 경우 대부분 화학적인 반응을 이용한 분석법이 아직까지도 사용되고 있으며 이는 많은 시간과 실험실 기반의 복잡하며 많은 시간이 소요되는 작업을 기본조건으로 한다. 특히 오늘날 수질오염측정과 관련하여 쉽게 휴대할 수 있으며 소형화 했을 경우 수질오염측정용 물고기robot에 장착할 수 있는 수질오염측정용 광센서의 필요가 중요시되고 있으며, 이러한 관점에서 다파장-전반사계를 이용, 액상 혼합물의 성분비를 정량적으로 분석할 수 있는 장비의 개발은 그 중요성이 높다고 할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 포괄적인 목표에 부합하는 전반사계를 제안, 해석, 설계하고 제작 하였으며 이를 이용해서 기본적인 액상 혼합물의 성분비를 정량적으로 구할 수 있었다. 본론에서는 액상 혼합물의 성분비 측정의 기반이 되는 mixing-rule에 대한 설명과 실험방법 및 측정알고리즘 그리고 전반사계의 해석과 이를 이용한 설계에 대한 내용을 설명할 것이다. 결론에서는 이러한 실험장비로부터 실제 액상 혼합물을 측정한 결과가 제시되어 있다.

2. Mixing-rule & Experimental method

실제액상혼합물의 구성을 알 수 있는 체적구성비를 구하기 위해서는 단일물질(분자구조)의 몰농도와 굴절율의 관계를 알아야 하며 이는 아래의 Lorentz-Lorenz equation(Eq. 2-1) 으로부터 알 수 있으며 화학적 결합이 일어나지 않으며 분극도가 동일하다고 가정할 수 있고 섞일 경우 크기효과가 크지 않다는 가정에 따라 아래의 mixing-rule(Eq. 2-2)을 얻을 수 있다.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad \text{Eq.2-1}$$

$$L_{mix} = \frac{n_{mix}^2 - 1}{n_{mix}^2 + 2} = \sum_{i=1}^p \phi_i L_i = \phi_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + \phi_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} + \dots + \phi_p \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2}$$

Eq.2-2

이러한 관계와 물질의 굴절률이 파장에 따라 달라진다는 이론을 응용하면 아래그림(Fig1)과 같은 방식으로 측정이 가능하다. 즉 이후 설명할 다파장-전반사계를 이용해서 혼합물의 굴절율을 측정하고 이 값과 기존의 파장별 각 물질의 굴절율 자료로부터 해당물질의 성분비가 mixing-rule 에 의해서 구해질 수 있다.

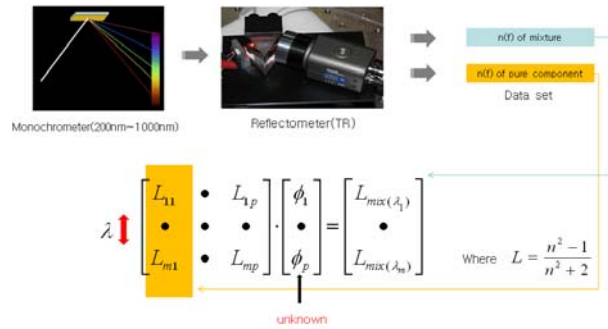


Fig.1 conceptual diagram to obtain volumetric ratio of sample

3. Analysis & Design

실제 측정대상을 선정하는 기준은 혼합물로 섞일 경우 화학적인 반응이 일어나지 않는물질에 중점을 두고 선정을 하였으며 결론적으로 cyclohexane, Butanol, Ethanol, Acetone을 선정하였다. 대상물질에 대해서 전반사 유도매질로 쓰이는 프리즘 재질은 여러 가지가 가능하지만 상용적으로 널리쓰이는 BK7재질을 사용하였으며 이러한 재질의 분광학적 특징이 아래그림(Fig 2)에 나타나 있다. 또한 전반사계에 대한 전체적인 개념도가 Fig3에 나타나 있다.

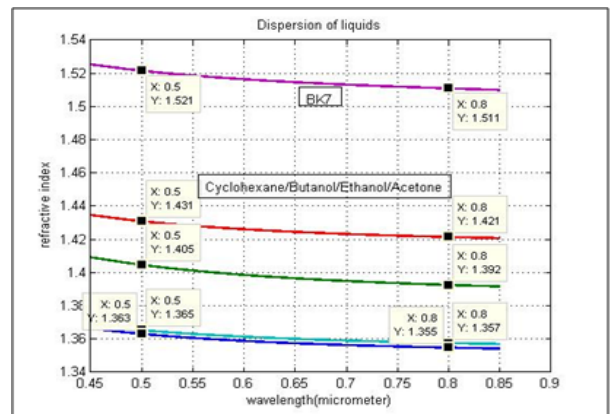


Fig 2 Dispersion of liquids & BK7

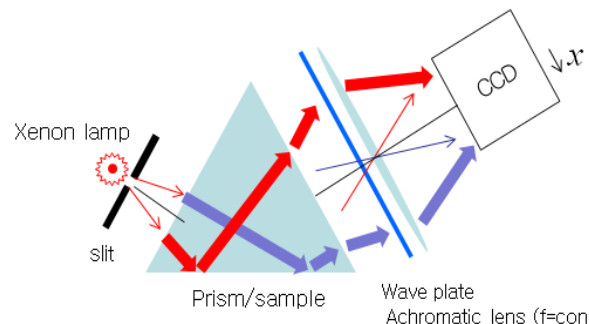


Fig3 Experimental Set-up(conceptual diagram)

광원부는 여러 파장을 방출할 수 있는 Xenon Lamp를 사용하였

으며 전반사를 일으키는 프리즘/시료 부분, 그리고 파장별로 전반사 위치와 투과각을 측정하기 위한 파장판, 마지막으로 CCD에 정확히 한 점으로 수렴시키기 위한 렌즈로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 슬릿을 이용한 광원이 면광원임과 물질마다 또한 파장마다 각기 다른 임계각을 가진다는 특성을 고려하면 최종적으로 전반사가 시작되는 광선이 CCD에 맺히는 지점은 아래 수식(Eq.3-1)과 같이 표현되며 Fig 4에서 보는 것과 같이 렌즈의 최소직경을 Eq.3-2에서 해석적으로 구할 수 있었다.

$$x = f \times \tan(\theta_i - \theta_{i_{cr}}) = f \times \tan \left[\sin^{-1} \left\{ \frac{n_p(\lambda)}{n_s(\lambda)} \times \sin \left(\sin^{-1} \frac{n_s(\lambda)}{n_p(\lambda)} - \theta_p \right) \right\} - \theta_{i_{cr}} \right] = a \times N + b$$

Eq 3-1

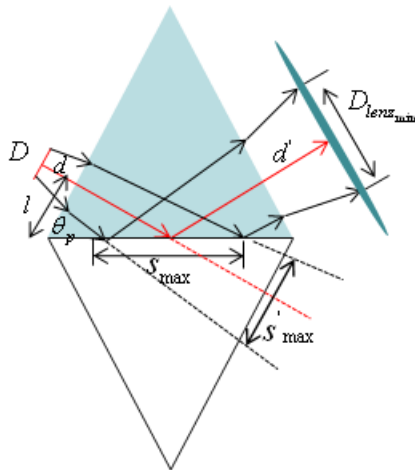


Fig 4 Conceptual diagram to analyze design factor

$$D_{lens_{min}} = s_{max} + 2d \times \tan \alpha = 2 \times \left(\frac{D}{2} + d \times \tan \alpha \right) + 2l \times \tan \theta_p \times \tan \left(\sin^{-1} \frac{\sin \alpha}{n_{pm}} \right) + 2d \times \tan \alpha$$

Eq 3-2

이러한 해석적인 결론을 바탕으로 프리즘각 66.9도 최소렌즈 직경 20.59mm 값을 얻을 수 있었다. 실제 실험을 수행하기 위해서는 아래의 Fig 5와 같은 순서의 작업이 필요하며 이 과정에서 CCD의 수직축(장축)을 제외한 수평축(단축)의 픽셀에 대한 복사강도(intensity) 값의 평균을 하였는데, 이는 프리즘내부에서 반사되는 노이즈의 영향을 저감하는 효과가 있다.

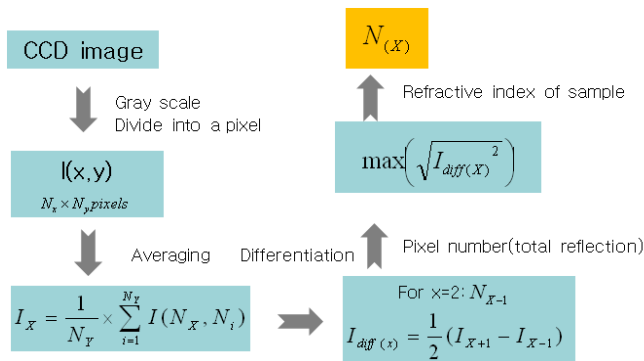


Fig 5 Algorithm to measure refractive index of sample

4. 결론

3에서 설명한 방법을 바탕으로 실제 에탄올과 증류수 혼합액에 대해서 실험을 수행하였으며 그 결과는 아래 Fig6에 나타나

있으며 이 측정 자료를 바탕으로 혼합액의 체적성분비를 Table1 같이 구할 수 있었다.

A	x=206	에탄올 n=1.360
B	x=226	회 n=1.3575
C	x=257	석 n=1.3535
D	x=296	에 n=1.3485
E	x=331	탄 n=1.3439
F	x=363	올 n=1.3396
G	x=412	증류수 n=1.333

Fig 6 Experimental results (pixel & refractive index)

Table1 Volumetric ratio of sample

1.3600	1	0
1.3575	0.9082	0.0918
1.3535	0.7609	0.2391
1.3485	0.5673	0.4327
1.3439	0.4059	0.5941
1.3396	0.2461	0.7539
1.3330	0	1

결론적으로 두 가지 혼합액에 대해서 Mixing-rule과 전반사계를 이용해서 성분비를 구할 수 있었으며 향후 다과장(두과장이상) 간섭계 시스템을 이용해서 3가지이상의 복합 액상혼합물에 대해서도 체적성분비를 구하고자 한다.

참고문헌

1. J.D. PANDEY, A.K. SHUKLA, R.K.SHUKLA, R.D. RAI "Prediction of Refractive Index of Quaternary Liquid Mixtures"