

온라인 굴절계를 이용한 알코올 농도의 측정

Concentration Measurement of Alcohol Solution Using an On-Line Refractometer

함 태 원, 김 영 한
(Tae Won Ham and Young Han Kim)

Abstract : An on-line refractometer made of easily obtainable materials is built to determine the concentration of an alcohol solution, and its performance is examined by applying to the system of ethanol and water. Since the refractive index and the temperature are measured simultaneously, it is possible to compensate the effect of temperature which is not available with an existing on-line refractometer. Therefore, it can be implemented in the application of process control. The experimental outcome indicates that the home-made refractometer has satisfactory reproducibility and reasonable accuracy for the industrial application.

Keywords : refractometer, temperature-compensated, on-line measurement, process monitoring, chemical analysis

I. 서론

화학공업산업이나 펄프, 제지, 음식료품 등의 분석과 정에서 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[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 헤테로다인광과 프리즘을 이용한 방법[3], 2중 간섭계와 습도센서를 복합한 굴절계[4], 측면 굴절률의 측정에 의한 방법[5] 등이 소개 된 바 있고 굴절계를 고분자 중합반응에 활용하여 반응속도의 측정에 활용한 연구가 발표되었다[6].

굴절계를 이용한 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 측정유체의 굴절률의 변화가 매우 민감하므로 일정한 온도조건에서 분석을 하거나 온도변화에 따른 굴절률의 변화를 보상해 주어야 정확한 농도측정이 가능하여 굴절률의 온도 의존성을 해결하려는 노력이 계속되고 있다.

대부분의 굴절계는 임계각의 굴절률을 측정하고 굴절된 빛은 CCD나 광전 다이오드를 통해 빛의 굴절정도를

감지한다. 그러나 이러한 굴절계들은 오프 라인으로 측정이 되어지거나 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 ± 0.02 °C 이내일 때 측정치를 출력하므로 시료의 온도가 일정하지 않거나 설정온도에서 많이 벗어나는 경우 측정에 소요되는 시간이 매우 길어 공정 제어용의 분석장치로는 적합하지 않다.

본 연구에서는 시료의 온도에 상관없이 온도에 따른 굴절률의 변화를 보상할 수 있고 온라인으로 농도 측정이 가능하여 공정제어용으로 사용할 수 있는 굴절계를 자가 제작하여 물과 에탄올의 2 성분계에 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 정량분석이 필요한 연구자들에게 실험실에서 간단하게 제작하여 사용할 수 있는 온도 보상용 온라인 굴절계를 소개하고 이를 사용하는데 도움이 되고자 하였다.

II. 온라인 굴절계의 구조 및 제작

굴절률을 측정하는 온라인 굴절계의 전체구조를 그림 1에 나타내었다.

굴절계는 다음의 세부분으로 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 다이오드 레이저로 보통의 레이저 포인터를 사용하였다. 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)가 부

접수일자 : 2000. 11. 13., 수정완료 : 2001. 2. 7.

함태원, 김영한 : 동아대학교 화학공학과(twhaml@hanmail.net/yhkim@mail.donga.ac.kr)

※ 본 연구는 동아대학교 2001학년도 교비연구지원에 의한 것입니다.

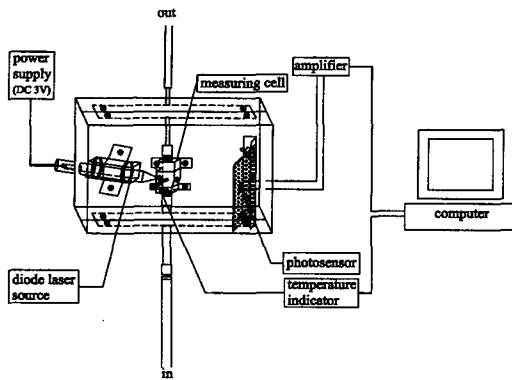


그림 1. 자가 제작 온라인 굴절계의 구성도.
Fig. 1. Schematic diagram of a home-made on-line refractometer.

착되어 있고 측정유체의 농도변화에 따라 레이저 광원의 굴절률이 변화하게 된다. 따라서 혼합유체의 농도변화에 따라 굴절된 광원은 수광부의 광전센서 (Hamamatsu Photonics, Japan, 1차원 PSD Model S3932)의 수광위치에 따라 각기 다른 전압신호를 발생하게 되며 증폭회로 (Hamamatsu Photonics, Japan, Model C3683-01)를 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 안정한 전압신호를 발생하게 된다. 레이저 광원과 측정셀, 광전센서의 미세한 움직임도 굴절률의 측정에 오차를 가져오므로 한 개의 알미늄 판 위에 단단히 고정하였다.

그림 2는 시료의 유로와 레이저 조사가 이루어지는 측정셀에 대한 구조를 나타내었다. 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. 알코올과 굴절률이 다른 시료의 경우에는 레이저 광의 입사각을 변경하여 조절이 가능하므로 측정셀은 수정없이 사용할 수 있다. 소형의 유리판을 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 1mm 직경의 구멍을 뚫고 온도센서를 설치하였다. 측정셀의 재료가 폴리프로필렌임을 감안할 때 시료의 온도가 50 °C를 초과하면 변형이 올 수 있으므로 시료 도입부의 유로를 다소 길게 하여 공기냉각을 하거나 이중관을 이용한

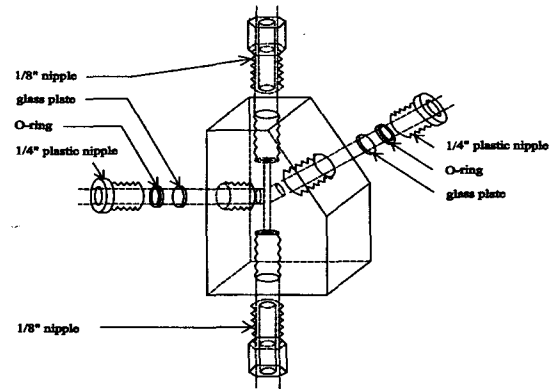


그림 2. 측정셀의 개요도.
Fig. 2. Schematic diagram of a measuring cell.

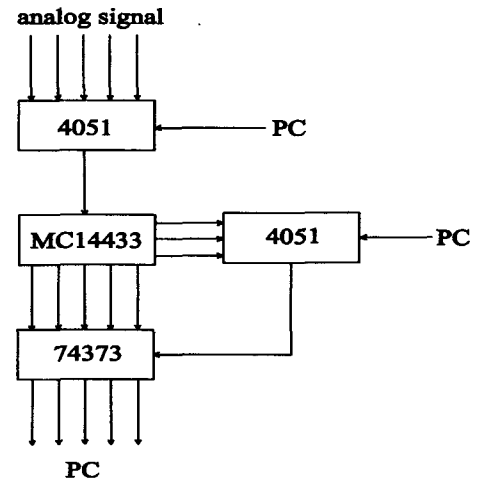


그림 3. A/D 변환기의 회로도.
Fig. 3. Schematic of an A/D converter.

수냉을 하여 이 온도를 초과하지 않아야 한다. 도입부의 관이 1/8인치 동관이므로 길이가 다소 길어도 유로 내의 시료의 양은 크게 증가하지 않는다.

굴절된 레이저 광을 1차원 광전센서를 이용하여 수광 위치에 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. 증폭회로를 간단히 하기 위해서는 회로의 마지막에 있는 IC를 없앨 수도 있는데 이는 센서전압 V_A 와 V_B 의 차이를 연산하기 위한 것으로 두 전압을 따로 입력하여 PC에서 직접 계산하면 된다. 광전센서의 전압신호와 온도 지시계의 전압신호를 PC에 입력하기 위하여 그림 3의 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 3의 4051은 신호의 multiplexer IC이고 MC

14433은 A/D 변환기이며 74373 데이터 latch IC이다.

III. 실험

그림 1에 나타난 온라인 굴절률 측정장치를 이용하여 굴절률을 측정하였다. 굴절률의 측정에 사용된 시료는 물과 에탄올의 2 성분계에 대하여 각각의 농도별로 조제된 용액을 측정셀의 하부의 유체 유입구를 통하여 공급하였다. 시료에 기포가 포함되어 측정셀 내에 기포가 체재하면 정확한 굴절률을 측정할 수 없으므로 기포의 측정셀 내 체류를 방지하기 위하여 셀의 하부로 부터 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 보정 계산할 수 있도록 하였다.

IV. 결과 및 고찰

에탄올 수용액의 농도 변화에 따라 자가제작 굴절계로 측정된 전압과 온도의 변화를 그림 4에 나타내었다. 농도의 변화를 에탄올의 농도가 물에서 0.2 vol% 씩 증가하는 순으로 변화시켜 가면서 준비한 시료를 굴절계에 공급하여 약 100 초 단위로 측정된 값이 그림의 상단에 나타나 있다. 변화의 폭을 0.2%로 한 것은 공업적 화학 분석의 정도가 0.2% 이기 때문이며 실험의 결과를 볼 때 0.2%의 농도변화를 충분히 측정할 수 있음을 알 수 있고 농도를 최초의 농도로 변화시켰을 때 처음의 전압이 측정되었음은 hysteresis가 없음을 보여주는 것이다. 이 때의 온도 변화를 동시에 측정하여 그림의 하단에 나타내었다. 그림 5에서는 10 vol.%의 에탄올 수용액을 시작으로 0.2 vol.% 씩 농도변화를 하면서 측정된 값이 그림의 상단에 표시되어 있으며 이때의 온도 변화를 하단에 도시하였다. 그림 5의 경우도 그림 4와 유사하게 변

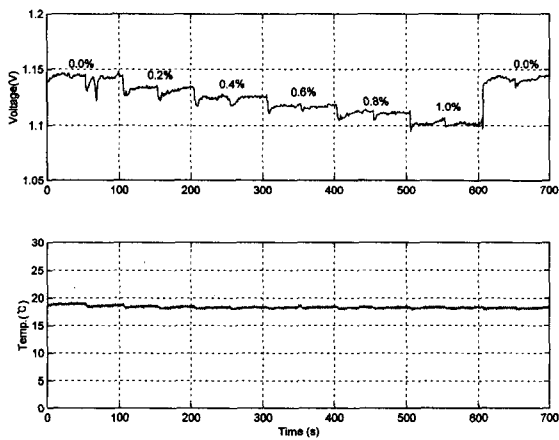


그림 4. 에탄올 수용액농도 0~1 vol.%에서 측정된 전압과 온도의 변화.

Fig. 4. Variation of measured voltage and temperature for ethyl alcohol water solution having concentration between 0 and 1 vol.%.

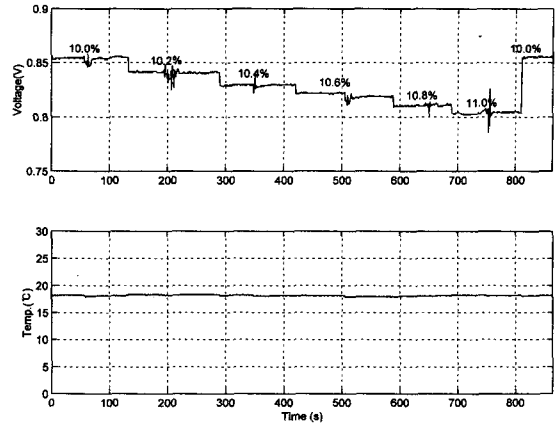


그림 5. 에탄올 수용액농도 10~11 vol.%에서 측정된 전압과 온도의 변화.

Fig. 5. Variation of measured voltage and temperature for ethyl alcohol water solution having concentration between 10 and 11 vol.%.

함을 알 수 있고 처음의 농도로 하였을 때 전압이 처음 값으로 환원함을 볼 때 hysteresis가 없음을 알 수 있다. 동일한 실험을 에탄올 농도 20 vol.%에서 시작하였을 때의 결과가 그림 6에 나타나 있다. 이 경우에도 앞서의 실험과 유사한 실험결과를 얻었으며 에탄올 농도가 증가할수록 전압의 변화가 커짐을 알 수 있다. 그림 4와 5의 경우에는 측정의 중간에 시료를 급격하게 공급하여 측정셀 내의 시료를 과량으로 교체하는 실험을 하였기 때문에 측정의 중간에 bump가 나타났으나 그림 6의 실험에서는 이를 실시하지 않아 bump가 나타나 있지 않다.

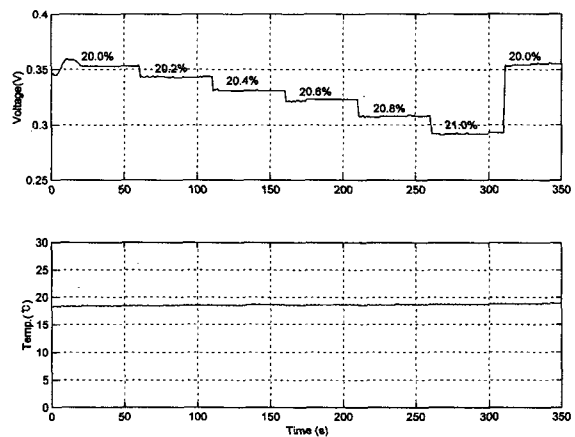


그림 6. 에탄올 농도 20~21 vol.%에서 측정된 전압과 온도의 변화.

Fig. 6. Variation of measured voltage and temperature for ethyl alcohol water solution having concentration between 20 and 21 vol.%.

그림 7에는 자가제작 굴절계로 측정된 전압을 실제의 굴절률로 환산하기 위한 전압과 굴절률의 관계를 나타낸 것이다. 자가제작 굴절계는 전압을 출력하므로 실제의 굴절률은 직접 나타내지 않는다. 그러므로 굴절계로

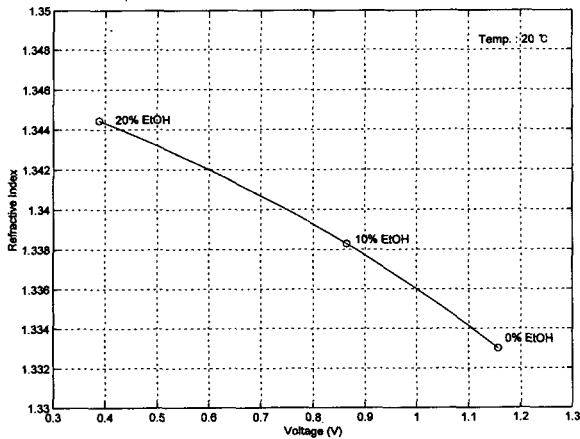


그림 7. 3가지 농도의 용액에 대한 20 °C에서의 측정 전압과 굴절률의 비교.

Fig. 7. Comparison of measured voltage and refractive index of three different concentrations of solutions at the temperature of 20 °C.

측정한 전압을 실제의 굴절률과 비교하기 위하여 동일한 시료에 대해 자가제작 굴절계로 측정한 전압과 정밀굴절계 (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Japan; Model RA-510)로 측정한 굴절률을 그림 7에 도시하였다. 물과 10 vol.%, 20 vol.%의 에탄올 수용액을 자가제작 굴절계로 20 °C에서 측정한 전압과 동일한 시료를 정밀굴절계로 측정한 굴절률을 그림에 도시하였다. 또 온도의 변화에 따른 굴절률의 변화를 보기 위하여 물과 10 vol.% 및 20 vol.%의 에탄올 수용액을 사용하여 온도를 연속적으로 변화시키면서 온도와 전압을 동시에 측정하여 그림 8에 나타내었다. 이때의 온도변화 속도는 분당 0.1 °C이었다.

그림 8의 결과와 그림 4, 5, 6의 결과를 이용하여 자가제작 굴절률계에서 측정된 전압과 온도를 이용하여 시

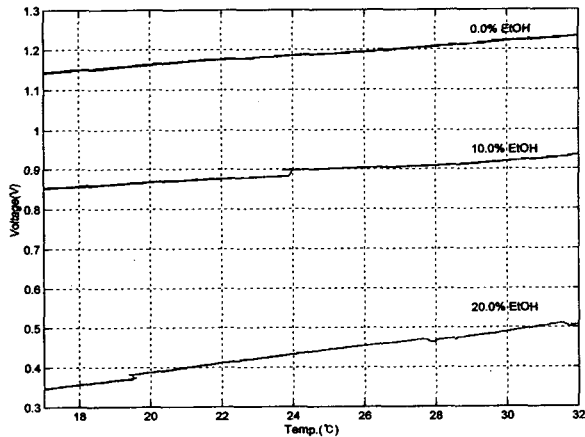


그림 8. 측정전압의 온도 의존성.

Fig. 8. Dependence of measured voltage on temperature variation.

료의 농도를 계산하는 식을 다음의 다변수 2차식으로 만들었다.

$$C = 20.6 - 3.05V - 16.63V^2 + 0.11T - 0.00036T^2 + 0.134VT \quad (1)$$

여기서 C는 vol.% 단위의 농도이고 V는 볼트 단위의 전압이며 T는 °C 단위의 온도를 나타낸다. 이때의 t-ratio는 각 계수에 대해 차례대로 23.4, -4.32, -32.9, 1.54, -0.247 및 5.60이었다. (1)로부터 시료의 전압과 온도를 측정하여

농도계산이 가능하다. 본 식은 에탄올 20 vol.% 이내의 수용액에 만 사용할 수 있으며 다른 시료의 경우에는 이와 같은 보정식을 다시 만들어야 한다.

여기서 측정한 시료의 농도범위가 20 vol.% 이내이기 때문에 전 범위의 농도측정은 불가능하나 제어 목적의 농도측정은 대부분 어떤 일정한 지점에서 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.

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

V. 결론

실험실에서 간단하게 제작하여 사용할 수 있는 소형의 농도 측정용 온라인 굴절계를 자가제작하여 물과 에탄올의 2 성분계에 대한 실험을 실시하였다. 시료의 농도변화와 온도변화에 따른 굴절률의 변화정도를 전압으로 측정하여 농도를 계산해 냄으로서 그 성능을 시험하였다. 측정의 결과로부터 재현성의 정도가 공업적 용도의 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 화학공정의 제어에 널리 활용될 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, pp. 857, 1999.

[6] F. H. Florenzano, R. Strelitzki, and W. F. Reed, "Absolute, on-line monitoring of molar mass during polymerization reactions," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 7226-7238, 1998.

사용기호

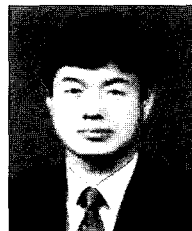
- C : concentration [vol.%]
- T : Temperature [°C]
- V : Voltage [V]



함 태 원

1965년 1월 24일생. 1988년 동아대학교 화학공학과 학사. 1990년 동아대학교 화학공학과 석사. 1997년 동아대학교 화학공학과 박사과정. 1990년~1998년 대한유화공업(주) 기술연구소 선임연구원. 1998~현재 화인테크놀로지 기술연구소 책임연구원.

크놀리지 기술연구소 책임연구원.



김 영 한

1952년 8월 21일생. 1976년 동아대학교 화학공학과 학사. 1980년 한국과학기술원 화학공학과 석사. 1984년 미국 Lamar Univ. 화학공학과 박사. 관심분야는 화학공정설계, 화학공정 제어, 화학공정센서.