

ppb Level 실리카 측정시스템 개발에 관한 연구

정경열*, 오상훈*, 이후락*, 동은석**, 이수태**, 류길수***

A Study on the Development of ppb Level Dissolved Silica Measuring System

K. Y. Chung*, S. H. Oh*, H. R. Lee*, U. S. Dong**, S. T. Lee**, K. S. Ryu***

Abstract

Dissolved silica is make some critical trouble at steam turbine. And, we must measure it to ppb level. We were looking for the best measuring method of the silica. Via this study, we could found it in the N-IR spectroscopy technology. This dissertation have been discuss about system structure, system fundamentals and performance test. At the test, we were study in the spectral interference of NH_3 . We know that existing system had some problem. It is structural frailties of single beam type. Therefore we were study for double beam type structure. And we obtain a good result. In the result, it have been discuss that conduct a test of NH_3 effect.

Key words : ppb level, Dissolved silica, N-IR, Infrared spectroscopy, Sensing algorithm, Double beam, On-line measurement, Tungsten lamp, Photo diode, Analysis, Prototype, Spectrometer, Optical fiber, SiO_2 , solenoid, pinch.

1. 서 론

ppb level 실리카 분석기란 발전소의 계통수에 포함되어 있는 극 미량의 실리카를 측정하기 위한 근적외선 분광형(N-IR) 실리카 측정시스템으로서, 이 물질은 증기터빈의 날개 등에 심각한 장애를 유발시키는 주요인이므로 계통수에 용해되어 있는 양을 On-line으로 분석하고 이를 처리하여 발전설비의 수명 연장 과 안정 조업을 도모하기 위해서 반드시 필요한 시스템이다.

다른 분광법과 마찬가지로 비약적인 발전을 하고 있는 적외선 분광법(IR)은 분자의 작용기에 의한 특성적 스펙트럼을 비교적 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 특히 광학 이성질체를 제외한 모든 물질의 스펙트럼이 서로차이가 있어, 분자구조를 확인하는데 결정적인 정보를 제공해주므로, 적외선 분광법(Infrared Spectrometry)은 무기 및 유기화학은 물론 화학의 모든 분야에서 널리 이용되고 있다.¹⁾²⁾³⁾⁴⁾

적외선 파장은 영역에 따라 세가지로 나눌수 있다. 즉, 가시광선 영역에 가까운 짧은 파장의 근적외선(N-IR, $0.78\mu m \sim 2.5\mu m$), 중간정도의 적외선(IR, $2.5\mu m \sim 50\mu m$) 및 원적외선 영역(F-IR, $50\mu m \sim 1000\mu m$)이다. 이 중 본 연구에 사용되는 영역은 근적외선

(N-IR)으로 실리카의 특성 영역대인 $0.81\mu m$ 의 파장을 이용하였다.

이를 이용한 현재 국내 기술현황은 기초적인 적외선 분광기를 개발하는 단계에 있으며, 실리카 분석기에 대한 제품은 거의 생산되지 않고 있다. 그 이유는 분석원리가 광원이 시료를 지나며 일으키는 미세한 파장을 검출하는 원리에 바탕을 두고있어 정밀한 기술이 필요한 부분인 분석알고리즘, 측정모듈과 시약 공급 장치 등에 대한 요소기술이 초보적인 단계이기 때문이다. 또한, 전반적으로 모듈화 및 시스템적 접근도 아직 이루어지지 못하고 있는 현실이다. 반면에 현재 국내에서 사용되는 대부분의 시스템은 싱글빔 타입으로, 이는 구조적 취약점으로 인한 재현성 및 정확성의 결여, 측정시간과 환경의 불일치, 측정용기 오염, 운영비용 과다 등의 단점이 있어 이점을 보완하기 위한 더블빔 타입 실리카 분석시스템의 개발은 성능향상 및 비용절감을 위해 시급한 실정이다.

더블빔타입의 장점은 UV-VIS 분광법에서 이미 증명된 바와 같이 SiO_2 표준 용액과 측정 시료를 동시에 분석하여 시간은 8~15분 정도로 절약된다. 이는 빠른 분석속도를 요구하는 온라인 분석기의 필요조건을 충족하기에 충분한 속도이다. 또한, 각종 분석을 저해하는 물질에 대한 간섭효과를 줄이기 위해 수많은 실험을 통해 그에 대응하는 시스템 최적설계와 스펙트럼의 보정 알고리즘을 구현하여 좀더 정밀한 분석결과를 얻을 수 있다. 또한, N-IR분석법은 섬유 및 비접촉 분석방식에 대한 응용이 활발히 이루어져

* 한국기계연구원

** 범아정밀(주)

*** 한국해양대학교

재는 광범위한 분야에 응용되고 있으며, 대상물질에 따라 수많은 방법이 존재하는데, 본 연구에서는 Heteropoly 청흡광도법을 온라인 기기에 응용할 수 있도록 변형을 하였고, 기본적으로는 비어의 법칙을 적용하여 구현하였다. 하지만, 시스템구현에 있어 ppb 레벨의 정밀측정시 암모니아에 의한 간섭현상이 생기므로 이를 제거하여 측정효율을 높이는 데 중점을 두고 이를 해결하고자 하였다. 따라서, 본 연구에서는 초정밀 측정에 있어서의 시스템 구성 및 각 모듈의 설계, 측정원리와 측정과장에 대한 암모니아의 간섭현상을 논한다. 또, 본 연구의 수행결과 현장에 적용되고 있는 싱글빔 타입의 단점을 보완한 더블빔 타입 실리카 On-line 분석기를 개발하여 스펙트럼 간섭현상을 최소화함으로써 $\pm 5\%$ 의 재현성, $\pm 0.5\text{ppb}$ 민감도 및 정확도를 향상시키고 고정도 저가 SiO_2 분석용 시약연구를 통해 시료를 개발하여 테스트함으로써 그 성능을 입증시키고자 한다.

2. 시스템 구성

연구 시작단계에서 현장실태조사에 따르면, 시운전시 완전 온라인화가 필요하며, 가능하다면 Fe분석기능을 추가하고 튜빙의 마모가 심하여 개선이 필요하다는 의견이 있어 이중 완전 온라인화를 위한 통신프로토콜 연구를 진행하였다. 현재의 시스템은 원격감시 기능만 가능하고 원격 제어 기능은 제공하지 않는다는 단점을 보완하기 위해서, 원격 감시뿐만 아니라 원격 제어 기능을 제공 할 수 있도록 하는 프로토콜을 연구하여 핸드스위칭 방식의 통신 방식을 구현하였다. 그리고, 튜빙 마모 방지의 경우 자유낙하식 주입 방식으로 해결하고자 하였다.

상기 실태조사에 의하여 본 연구에서 수행한 ppb 레벨 실리카 분석기의 개별 모듈은 Fig.1과 같이 구성하였다.

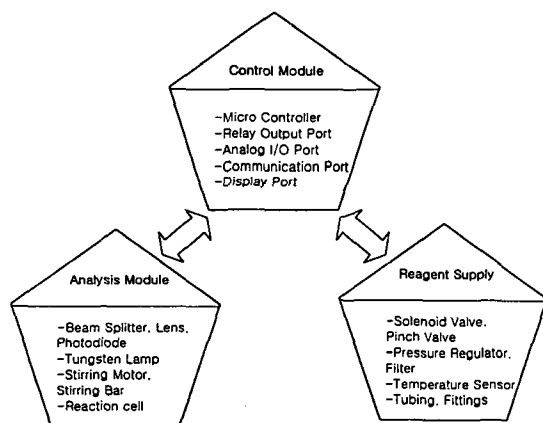


Fig.1 Schematic diagram of system structure

위의 그림과 같이 전체 시스템은 독립된 컨트롤 모듈, 시약공급 모듈, 분석모듈의 3부분으로 나눌 수 있다.

컨트롤 모듈은 마이크로 컨트롤러, 아날로그 입출력 포트와 그 외의 신호 출력용 포트 구성되어진다. 마이크로 컨트롤러는 전체 시스템을 제어하는 장치로서 전체 시스템을 통제하는 역할을 한다. 분석기의 진행 상황별 단계와 현 단계에서의 외부 입력 혹은 사용자 입력에 따라 다음 단계에서의 동작을 결정하고 개별 모듈을 제어하는 역할을 한다.

아날로그 입출력 포트는 시스템 내의 압력, 온도, 포토다이오드 입력 등 총 5개의 입력 신호를 마이크로 컨트롤러로 전달하는 역할을 한다. 그 외의 각종 출력용 포트는 분석된 내용을 다른 시스템 혹은 원격지에서 관찰 할 수 있도록 하는 여러 종류의 신호를 생성하여 출력하는 역할을 한다.

분석모듈은 텅스텐 램프형 모듈과 레이저 빔형 모듈 양쪽을 모두 연구하였다. 텅스텐 램프형의 경우 간섭필터의 유효대역이 넓은 경우 에러 발생율이 높은 반면에 레이저의 경우는 빛의 세기가 너무 강하여 포토다이오드 앞에서 빛의 세기를 감소시키며 분산시키는 스캐터를 장착하였다. 감도 및 성능은 레이저 빔이 좋으나 가격 경쟁력이 없어 계속적인 연구가 필요하다. 분석모듈의 외곽은 텅스텐 램프를 둘러싸는 부분만 알루미늄을 사용하여 열 발산을 돕고 나머지 부분의 경우는 아크릴로 제작하였다. 레이저 빔을 사용할 경우는 열이 많이 발생하지 않으므로 알루미늄 사용을 하지 않았다. 그 결과 가격대비 성능을 고려하여 텅스텐 램프로 분석모듈을 구축하였다. 본 모듈의 구성은 마이크로 컨트롤러에 의해 제어 가능한 교반모터, 텅스텐램프 등과 기계적인 셋팅이 완료된 반응셀, 빔 스플리터, 렌즈와 포토다이오드 등으로 구성된다. 교반모터는 반응 셀 내에서 화학반응이 잘 이루어지도록 용액을 섞는 역할을 한다. 포토다이오드는 PN 접합형 포토다이오드로서 램프로부터의 광을 수광하여 그 값을 전류로 변환한 후 초단증폭을 거쳐 아날로그/디지털의 변환 후에 마이크로 컨트롤러로 보내는 역할을 한다.

시약공급모듈은 시약의 지속적인 공급 및 온라인 상태에서 자동으로 시약을 주입할 수 있도록 하는 장치로서 밸브류와 튜빙 및 조절기로 구성되어진다. 시약용 밸브의 경우는 일반적인 솔레노이드 밸브를 사용하지만 시료의 경우 침전에 의한 튜빙 및 밸브내의 잔류 실리카로 인한 측정 오차를 줄이기 위해 특별히 핀치 밸브를 사용하였다. 시약 공급장치의 핵심은 각 시료에 알맞은 튜빙의 선택과 이를 연결하는 커넥터의 정밀도 그리고, 가해지는 압력에 따른 밸브개폐의 정확한 동작에 있다. 튜빙은 현 HACH사 제품을 그대로 사용하였으며 커넥터는 ICP용 정밀 커넥터를 사용하였다. 밸브 개폐의 정확성을 기하고 연구효율을 높이기 위해 HACH사 제품에 채용된 밸브를 사용하였다. 다만, 핀치 밸브의 경우는 다른 제품을 사용하였다. 흐름속도에 따른 정량 조절을 위해 밸브 개폐 시간의 변경을 통해 최적화하였다.

아날로그 입력모듈은 ppb단위의 실리카 측정기술을 위해 포토다이오드에 의해 발생하는 전류값이 수 μA 로 매우 작기 때문에 포토다이오드의 안정화와 노이즈 제거 기술이 가장 중요하다. 그래서 조절 가능한

증폭기의 Bias current가 수 fA급인 것으로 사용하며, 커넥터의 금도금 기술과 잡음필터 회로 내장, P.C.B의 아트워크 상태 등 여러 가지 요인을 접목하여 설계하여야 했다. 보통 증폭비는 약 10배에서 10만배까지이며, 센서에서의 전류 입력 값의 변화에 따라 측정 레벨을 마이크로 프로세서와 연계하여 변화를 시켜 주어야 하며 온도 보상 및 압력 값을 보상을 하여 주는 모듈로 구현했다.

디지털 신호처리 모듈은 아날로그 입력신호를 디지털 신호로 처리하기 위해 A/D변환기를 사용하여 디지털 값으로 변환을 시킨 후 마이크로 프로세서에서 그 값을 읽어 들이고, 측정 범위에 맞는지 비교하여, 각각의 입출력을 통해 정보신호, 실제 실리카의 양으로 나타내기 위한 LCD 디스플레이 신호, 측정값 보정과 제어 신호 변환을 위한 D/A 처리신호와 RS-232C 통신을 위한 신호를 내보낸다. 통신모듈은 마이크로 프로세서에서 입출력 포트로부터 받은 신호를 RS-232C 통신을 위한 신호로 바꾸는 작업을 한다. 알람모듈은 마이크로 프로세서에서 입출력 포트로부터 받은 신호를 현장에 맞도록 0~20mA의 신호 혹은 0~10V 등의 신호로 실리카의 양에 비례하는 신호를 내보내는 기능을, 전원공급장치는 상용 전원을 DC ±12V와 DC ±5V로 안정화된 전원을 만들어 각 모듈에 전해 주는 기능을 맡고있다.

전체 로직은 시분할 프로시저의 무한 반복 구조이며 각각의 프로시저는 현상태(STATE)와 단계(MODE)를 구분하여 동작한다.

장치별 동작을 살펴보면, 계통수에서 채취된 시료중에 포함된 실리카를 몰리브덴과 반응이 가능한 화합물로 변환시키기 위해 몰리브덴3 시약을 투입하여 반응시키고, 시료 중에 섞인 불순물 중에 몰리브덴과 비반응적인 실리카가 몰리브덴3과 반응한 화합물을 없애기 위해 두 번째 시약인 시트르산을 첨가한다. 이때 기포 발생을 억제시키기 위해 계면 활성제도 함께 첨가한다. 반응 중에 발생한 기포는 빛을 산란시켜 흡광도 측정 오차를 유발하는 요인이 된다. 이 상태에서 측정한 시료의 흡광도는 시료속의 실리카가 전혀 없는 상태의 흡광도와 동일하다. 그러므로, 측정된 값을 영점으로 셋팅 하고, 다시 시료에 아미노산F를 투입하여 반응시킨 후 흡광도를 측정하여 농도를 결정한다.

교정곡선은 실리카 표준 용액을 사용하여 측정한다. 반응시킨 후의 흡광도 측정치를 교정곡선과 비교하여 시료의 농도를 결정한다. 이때 일정 비율 이상으로 교정곡선을 벗어날 경우 에러를 발생하고 교정모드에서 기계 셋팅을 변경한다.

흡광도 측정에 의한 실리카 측정 흐름도는 Fig.2와 같다.

각종 밸브의 개폐시간은 시료 혹은 시약의 압력에

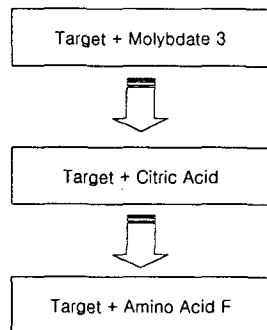


Fig.2 Processing Flow

따라 달라진다. 일정량의 시료 혹은 시약이 투입되도록 최적화 알고리즘을 적용하였다.

측정된 시료의 실리카 농도가 일정량 이상일 경우는 경보를 발생시킨다. 이때 예방 기법을 도입하여 실리카 농도가 일정량 이하일 경우와 농도 변화량이 일정량 이상일 경우 경보가 발생하도록 구현하였다.

3. 각 장치별 원리

본 연구에서 개발한 시스템인 더블빔 타입 실리카 분석기에 사용되어지는 분석 방법 및 각종 신호 증폭과 잡음제거의 기본원리는 다음과 같다.

본 연구시스템에 사용되는 실리카 농도 분석 방법은 Heteropoly 청흡광광도법을 온라인기에 사용될 수 있도록 변형한 분석 방법이다. 기본적인 원리는 Heteropoly 청흡광광도법과 동일하지만 기구의 구성과 용액 조성이 약간 다르다.

이 분석 방법의 원리는 흡수 분광법의 원리를 이용한다. 흡수 분광법은 bcm의 광로 길이를 가지는 투명한 용기에 포함된 용액의 투광도 T나 흡광도 A의 측정에 기초한다. 흡광 분석성분의 농도 C는 다음 식으로 나타내는 것과 같이 흡광도에 선형으로 비례한다.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

위 식에서 P0, P는 1초당 검출기 1cm² 면적 당 빛인 복사선 에너지이다. 이 식이 비어 법칙의 수학적인 표현이다.

이 법칙은 비교적 낮은 분석성분의 농도를 포함하는 매질의 흡수거동을 기술하는데 있어서 정확한 것으로 알려져 있으며 매질의 굴절률이 심하거나 분자 상호작용의 효과가 커질 경우 오차가 많이 발생하는 것으로 알려져 있다.

본 시스템의 경우 분석성분의 농도가 ppb단위로 매우 낮으며 매질의 굴절률이 크지 않고 분자 상호작용의 효과도 비교적 크지 않은 관계로 매질 속의 농도를 측정하는데 이 법칙을 이용하는데 별 다른 무리가 없었다.

몰리브덴에 반응적인 실리카용액을 위한 자동화 방법의 기본 시스템 구성은 본 시스템의 경우와 약간 다르다. 본 시스템의 경우는 반응 코일을 이용하는 것이 아니라 반응 셀을 이용하며, 더블빔 타입이다. 다음의 Fig.3은 몰리브덴에 반응적인 실리카용액을 위한 자동화 방법의 기본 시스템 구성이다.

검출부에 구현한 센서는 포토다이오드로서 일반적으로 입사광에 대한 직선성이 양호하고, 고속의 응답 특성을 가지며, 광대역의 파장 감도, 저 잡음 등의 장점이 있다. 하지만, 출력 전류가 적은 관계로 신호 증폭이 어려운 것이 단점이다. 포토다이오드는 종류가 다양하나 본 시스템에 사용되는 다이오드는 PN 접합형 포토다이오드로서 응답특성이 PIN 접합보다 느리지만 실리카 분석기는 빠른 응답특성을 요구하지 않으므로 적합하다. 일반적인 광검출 회로는 출력단자 개방형과 출력단자 단락형이 있는데 본 시스템에서는 출력단자 단락형으로 구현하였다. 출력단자 단락형에 대한 회로는 Fig.4와 같다.

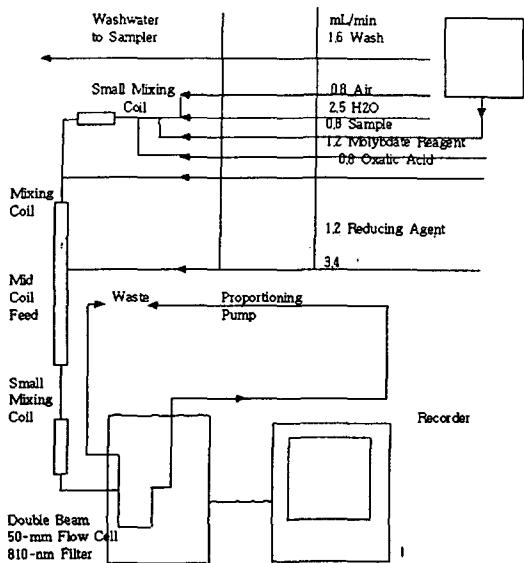


Fig.3 Schematic diagram of Automated Method for Molybdate-Reactive Silica System Structure

Fig.5는 포토다이오드의 전기적 특성을 나타낸 것으로 포토다이오드는 자체에 기전력을 지니고 있는 센서요소이므로 이것을 작동시킬 경우에는 별다른 외부 전원이 필요하지 않기 때문에 아래와 같은 회로를 사용하였고 부하 저항타입으로 출력단자 개방형에 가까워진다.

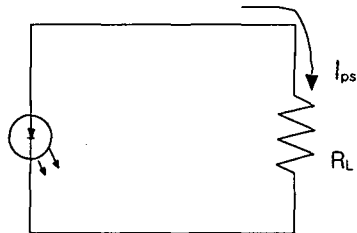


Fig.4 Schematic diagram of the Short Circuit Type Output Port

모듈에 적용한 포토다이오드의 특성표는 Table.1에 나타내었다. 앞에서 서술한 바와 같이 포토다이오드의 출력신호가 미약하기 때문에 소자 자체로 사용하는 일은 드물고 약간의 증폭 수단을 함께 사용하고 있다. 일반적으로 트랜지스터를 이용한 방식과 OP-amp를 이용한 방식이 있는데, 본 시스템에서는 OP-amp를 이용한 회로를 이용하였다. 또, OP-amp를 이용한 증폭 방식에는 무바이어스 방식과 역바이어스 방식이 있는데 본 시스템은 역바이어스 방식을 사용하였다. 포토다이오드에 역바이어스를 가하는 것은 소자의 용

Active Area		Spectral Response			Shunt Resistance		Dark Current		Temp.Cap.
Dimensions mm	area mm ²	range nm	Peak Sensitivity wavelength nm	Photo Sensitivity at 550nm A/W	Typical V _R = 10mV MΩ	minimum V _R = 10mV MΩ	typical V _R = 50V nA	maximam V _R = 50V nA	typical V _R = 30V f = 100KHz pF
10.0*10.0	100	330-1120	960	0.36	60	40	0.6	2.0	54

Table.1 Characteristic table of Photodiode

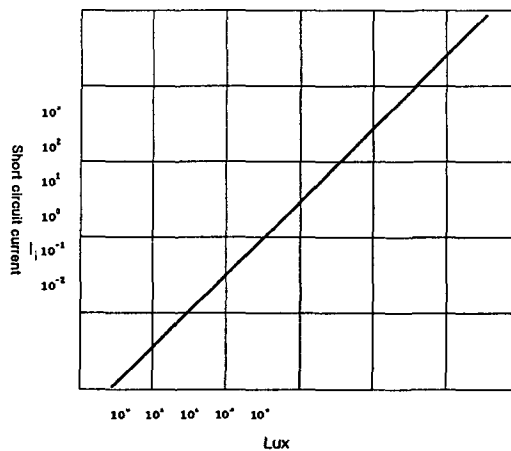


Fig.5 Characterizes Electrical Current of Photodiode

답 특성과 직선성의 개선에 도움을 주나, 암전류와 잡음의 증대에 관계가 있다. 이를 위해 특별히 암전류 특성이 낮은 포토다이오드를 적용하였다.

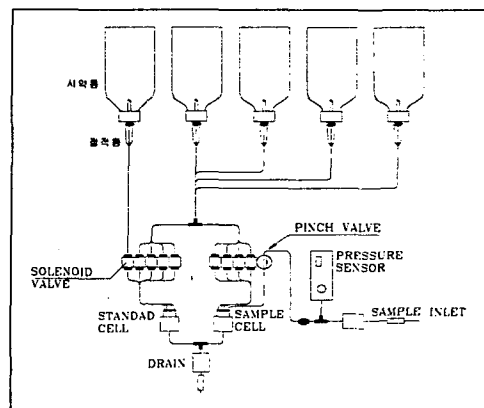


Fig.6 Schematic of Reagent Supply

시약 공급 장치는 Fig.6과 같이 밸브, 압력 센서, 튜빙, 커넥터, 점적통, 시약통 및 셀로 구성된다.

밸브는 시약과 표준용액을 위한 솔레노이드 밸브와 시료를 위한 테플론 코팅된 핀치 밸브로 나누어진다. 시약과 표준용액의 경우 밸브를 통과하는 유체의 농도가 거의 일정하기 때문에 밸브 내에 유체의 일부가 고체 형태로 점착 되더라도 별 문제가 없지만 시료의 경우 항상 농도가 변화하기 때문에 농도가 진한 시료가 밸브를 통과하는 동안 밸브에 점착되어, 시료의 농도가 옅은 시료가 밸브를 통과하는 동안 녹아 나온다

면 실제 시료의 농도보다도 높은 값을 얻을 수 있게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 시료의 경우에는 핀치 밸브를 사용하였다.

압력 센서는 시료에 가해지는 압력에 따라 밸브의 개폐시간을 달리 하여 주입되는 시료의 양을 항상 일정하게 유지하기 위해서 설치되었다. 단위 면적당 가해지는 압력에 따른 시약의 흐름속도를 연구하여 일정하게 유지할 수 있는 알고리즘을 내장하여 최적의 조건을 '유지하도록 했다. 또한, 시스템 전체에 가해지는 압력이 과다할 경우 경보를 발생시켜 사용자의 안전 및 장비 보호의 목적도 고려하여 구성하였다.

튜브는 통과하는 시료 및 시약의 종류와 화학적 특성 그리고, 가압 상태 등에 따라 달라지게 된다. 시료가 통과하는 튜브의 경우 핀치 밸브와 연결되기 때문에 마모성이 강해야 하며 유연성도 좋아야 한다. 이러한 이유로 실리콘 튜브를 사용하였다. 시약이 통과하는 튜브의 경우 내압성과 내화학성이 좋아야 하므로 특수 튜브를 사용하였다.

각각의 튜브를 연결하는 커넥터는 연결되어지는 양쪽 튜브의 연결 특성을 고려하여 선택하였다. 연결 특성이 좋지 않을 경우 시스템의 오류를 유발할 수 있다. 시약통은 압력에 잘 견디며 내화학성이 좋은 재질의 것으로 사용한다. 일반적으로 테플론 재질의 통이 잘 사용된다. 시약통은 5개로 1개는 표준용액이 들어가며 나머지는 반응 시약들이 들어간다. 각각의 시약은 T형 커넥터를 거쳐 9개의 솔레노이드 밸브의 on/off에 따라 표준셀 및 샘플셀로 들어가게 된다.

시약 공급 장치의 연구에서 가장 어려운 문제는 일정한 양을 지속적으로 투입하면서 저렴한 가격에 시스템을 구성할 수 있어야 한다는 것이다. 정량 토출 장치등을 이용하여 손쉽게 시스템을 구성할 수도 있으나 연구목표와 맞지 않는 부분이 있어서 제외하였다. 그 외 유공압 장치를 이용하는 방법 등을 모색하였으나 가격대비 성능이 좋지 않아 배제하고, 자유낙하방식으로 모듈을 구성하였다.

일반적으로 흡광도에 의한 시료농도 측정기기에는 광원, 파장 선택기, 시료 용기, 복사선 변환기와 신호 처리기로 구성되는데, 광원은 흡수 측정의 목적을 위한 파장의 범위내에서 예민하게 변하지 않는 연속 광원이 필요하다. 가장 흔히 사용되는 것이 텅스텐 필라멘트 등이다. 본 시스템이 모델로 삼은 HACH사의 제품도 텅스텐 필라멘트 등을 사용한다. 참고로 Polymetron 사의 제품은 특정 파장의 빛을 발산하는 다이오드를 사용한다.

텅스텐 등의 에너지 출력은 작동 전압의 대략 4승으로 변한다. 그 결과로, 안정한 복사선 광원에서 조밀한 전압 조절이 필요하다. 또한 안정된 출력을 얻기 위한 전원 안정화 회로도 반드시 추가되어야 한다. 본 시스템에서는 텅스텐 등을 위한 전압 조절 회로와 전원 안정화 회로를 구성하였다. 이에 대한 대안으로 특정 파장의 레이저를 사용할 수 있다. 이 경우는 전체 분석모듈이 단순해지며 신호증폭 및 잡음 대책이 손쉬운 반면 비용이 많이 드는 단점이 있다. 본 연구에서도 레이저를 이용한 시스템 구성이 가능하도록 분석모듈을 구성하였다.

일반적인 분광분석에서는 밴드라고 부르는 제한된 좁고 연속적인 파장의 다발을 이루고 있는 복사선을 필요로 한다. 좁은 띠나비는 흡수 측정의 감도를 증가시키도록 하며, 방출법과 흡광법 분석의 선택성을 높이며, 광학적 신호와 농도사이에 직선 관계를 얻는다는 면에서 제한된 밴드는 필수적이다. 본 시스템에서 사용되는 파장 선택기는 필터의 한 종류인 810nm의 간섭 필터를 사용한다. 이 필터는 광학적 간섭에 의해 비교적 좁은 띠의 복사선을 제공해 준다. 유효 띠나비는 투광 봉우리의 약 1.5%정도 된다. 이 방법 외에도 파장이 매우 안정적인 IR LED를 사용할 수도 있으나, 출력이 약하기 때문에 측정 감도를 높이기 위해서 반응셀의 길이를 길게 해야하는 단점 때문에 간섭필터를 사용하여 구성하였다.

흡수 기기의 다른 광학 부품과 같이 시료와 용매를 넣은 용기 또는 큐벳은 해당 스펙트럼 영역의 복사선을 투과시키는 물질로 되어야만 한다. 본 시스템에서 주로 이용하는 파장이 810nm(0.81 μ m)이므로 350~2000nm 사이의 영역에서 사용될 수 있는 석영, 용융실리카 제품 뿐만 아니라 플라스틱 제품도 사용 가능하다. 하지만, 온라인 시스템의 특성상 내구성과 세척성 문제로 플라스틱 제품은 사용하지 않았다.

흡광도 데이터는 같은 용기의 사용, 유지방법에 크게 의존한다. 용기표면의 지문 또는 다른 증착 물질이 용기의 투광 특성을 현저히 변화시킨다. 따라서, 사용 전후에 철저히 씻는 것이 반드시 필요하다. 본 시스템의 경우는 온라인 시스템으로 세척은 자동적으로 시스템이 실시한다. 다만 수리 혹은 보수 작업시에 용기표면에 접촉하는 것을 피해야 한다.

연구용 용기의 길이는 흔히 1Cm이다. 하지만, 본 시스템은 투입되는 시약의 양과 시료의 양으로 인해 광로의 길이가 2Cm인 사용자 정의 셀을 사용하였다.

이상적인 변환기는 높은 감도, 높은 신호대 잡음비를 가져야 하며 넓은 파장 영역에 대해 일정한 감응을 가져야 한다. 그밖에도 감응이 빠르고 빛의 조사가 없을 때에는 0의 출력신호를 내야 한다. 일반적으로 변환기는 복사선이 들어오지 않을 때 암전류라고 알려진 작고 일정한 감응을 나타낸다. 암전류를 발생하는 변환기를 가지는 기기는 이를 0으로 감소시키는 상쇄회로를 가지고 있어야 한다. 본 시스템에 사용되는 변환기는 포토다이오드를 사용한다. 암전류의 세기는 수 nA정도이지만 출력 전류에 대한 비를 고려하여 상쇄회로를 감안하였다. 이는 OP-amp를 이용한 초단증폭단에 포함되어 있다.

신호처리는 초단증폭단을 거친 신호를 16bit A/D 변환기를 사용하여 디지털 신호로 변환한다. 본 시스템은 0~5000ppb의 측정범위, $\pm 5\%$ 재현성 및 ± 0.5 ppb의 정확도를 가지는 시스템이므로 잡음제거 회로가 상당히 중요한 부분을 차지한다. Fig.7은 이상에 설명한 각 부분품들을 텅스텐을 사용하여 최종적으로 구성된 시스템이고 Fig.8은 레이저를 사용한 시스템이다. 레이저를 사용할 경우는 빛이 너무 강하기 때문에 포토다이오드 앞단에 스캐터를 사용하여 빛을 분산시켜 빛의 세기를 감소시킨다.

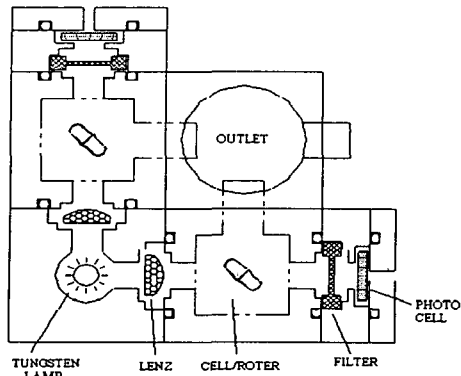


Fig.7 Schematic diagram of the Tungsten Lamp Type Analysis Module

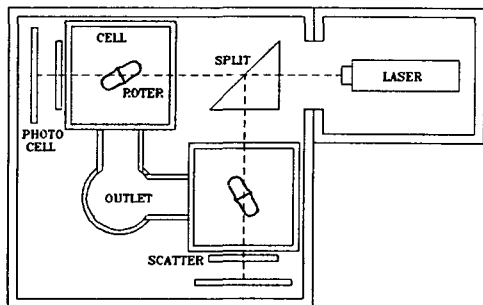


Fig.8 Schematic diagram of the Laser Type Analysis Module

제어 모듈은 센서 혹은 사용자의 입력을 받아서 시스템 전체의 동작을 제어하는 장치로서 중앙처리부, 아날로그 입출력, LCD 드라이버와 통신 모듈 등으로 구성된다.

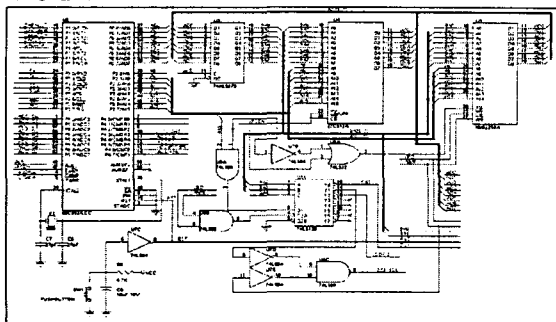


Fig.9 Schematic of Microcontroller and Memory Circuit

중앙처리부의 마이크로컨트롤러는 실리카 측정의 특성상 Valve등 많은 제어정보를 출력 가능하게 하기 위한 것이어야 한다. 이러한 이유로 개발에 많이 사용되고 있는 8051과 호환성이 있고 많은 포트를 수용하는 80c552를 사용하였다. 측정알고리즘이 복잡하여 프로그램의 크기가 칩에 수용할 수 없어 외부 메모리를 사용하였다. 마이크로컨트롤러의 동작 중단을 방지하기 위한 Watchdog Timer를 내장하고 있으며 PWM,

I2C, 직렬 및 병렬 입출력 등의 기능을 제공한다. A/D 변환기는 측정의 정밀성을 위하여 전용 IC를 사용한다. Fig.9는 컨트롤부의 회로설계도를 보여주고 있다.

아날로그 입출력은 증폭 회로를 거친 포토다이오드의 입력 2 포트, 압력 센서 입력 2 포트, 온도 센서 입력 1 포트 그리고 센서 신호 출력 1 포트에 구성된다. 모든 입력 단에는 잡음제거 필터를 사용하며 커넥터를 사용하는 부분은 잡음제거를 위해 온도금이 된 커넥터를 사용하고 쉴딩 된 도선을 사용한다.

LCD 입력은 디지털 I/O 포트를 사용한다. 4 포트를 사용할 경우 16키패드의 입력을 받아들일 수 있다. 솔레노이드 밸브 및 핀치 밸브 제어 신호는 디지털 신호를 받은 트랜지스터에 의해 동작한다.

제어 신호를 발생시키는 제어 로직은 순차 수행보다는 시분할 로직을 따른다. 이렇게 프로그래밍한 이유는 화학 반응 시간이 긴 경우 수십 초에서 수 분이 소요되는데 그 사이에 시스템에 변화가 발생할 경우 인터럽터를 걸어줄 수단이 필요하기 때문이다. 여기에 구현한 실리카 측정알고리즘은 순차적 측정방식이다. 디지털 제어 기판은 타이머를 이용하여 시간 경과저장과 시스템이상 상태 감시 기능을 가진다. 프로그램의 메인 루프는 Fig.10과 같으며 키에 대한 이벤트 처리는 방식과 타이머에 대한 폴링방식을 병합하여 구현하였다.

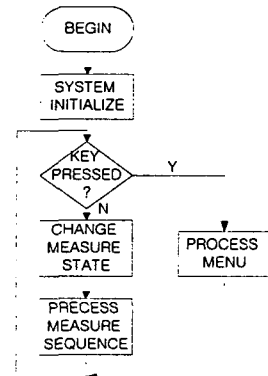


Fig.10 Flow Chart of Measure Algorithm

키의 입력은 사용자의 조작에 의해 발생하기 때문에 우선적으로 처리하며 측정의 정확성을 위해 응답 시간을 짧게 처리하였다. 일반적인 프로그램은 사용자의 연속입력 키를 처리하기 위하여 각각의 입력동안 대기 상태에 있다. 여기서는 입력키의 값과 저장된 이전상태에 대한 처리만을 하여 측정의 효율을 높였다.

실리카 측정은 측정테이블에 의하여 수행되며 현재 수행중인 테이블 상태를 시간측정으로 진행한다. 수행 내용을 살펴보면, 시간의 흐름에 따라 밸브제어, 교반기제어, 램프제어와 센서 값의 측정을 수행하고, 타이머는 제어모듈의 동작을 위해 사용되는 클럭이 일정 횟수 발생되면 호출된다. 정해진 시간에 한번 호출되는 특성을 이용하여 시간의 흐름을 측정한다. 호출횟수는 변수에 저장되어 실리카 측정에 이용된다. 마지막으로 프로그램의 정상동작을 확인하기 위한 타이머를 초기화하도록 프로그램 하였다.

측정테이블은 실리카 측정을 위한 각 단계별 제어 및 측정정보를 저장한다. 이 테이블은 배열로 구성되어 있으며 각 배열요소는 밸브제어정보, 램프제어정보, 교반기제어정보 및 측정정보를 포함한다. 다음은 실제 측정테이블을 표시하고 있다.

```

struct MeasureAction
{
    unsigned char PORTA, PORTB;
    bit Measure[2];
    unsigned long Term;
};
struct MeasureAction LongTimeMeasureTable[] =
{
    { 0x20, 0x14, 0, 0, 24000},
    { 0x20, 0x04, 0, 0, 8000},
    { 0x40, 0x04, 0, 0, 470},
    { 0x80, 0x04, 0, 0, 700},
    { 0x00, 0x14, 0, 0, 30000},
    { 0x00, 0x04, 0, 0, 457000},
    { 0x00, 0x05, 0, 0, 470},
    { 0x00, 0x14, 0, 0, 20000},
    { 0x00, 0x04, 0, 0, 26000},
    { 0x00, 0x04, 1, 0, 120000},
    { 0x00, 0x06, 0, 0, 470},
    { 0x00, 0x14, 0, 0, 21000},
    { 0x00, 0x04, 0, 0, 22000},
    { 0x00, 0x04, 1, 0, 120000},
    { 0x00, 0x00, 0, 0, 0},
};

```

MeasureAction 구조체는 PORTA, PORTB, Measure, Term의 항목을 가지고 있으며 PORTA와 PORTB는 밸브, 램프 및 교반기 제어를 위한 출력정보, Measure 센서 측정단계에 대한 정보, Term은 현재의 측정단계가 유지되어야 할 시간을 밀리초 단위로 저장한다. 각 측정단계마다 PORTA와 PORTB를 출력하며 Measure[0]가 1이면 샘플라인의 시료를 측정, Measure[1]이 1이면 표준시료를 측정하여 교정값을 저장한다. Term은 타이머 호출횟수를 계산하여 처리한다. 초기화 루틴은 시스템의 전원이 들어 왔을 경우 자체 테스트 모드를 실행하고 이상이 있을 경우 이를 사용자에게 통보하는 역할을 한다. 시스템 자체의 문제뿐만 아니라 시스템 동작에 영향을 줄 수 있는 외부환경 변수도 고려하였다. 시료의 압력, 시약의 압력, 온도 등을 확인하여 이상이 있을 시는 이를 사용자에게 통보하도록 하였다.

각종 타이머 처리 루틴은 시분할 프로시저의 핵심이 되는 타이머의 셋팅과 리셋을 담당한다. 일정 시간이 되었을 경우 제어를 다음 프로시저로 넘길 수 있도록 하는 역할을 한다. 출력처리 루틴은 현재 시스템의 상태를 확인하여 알람 발생 및 아날로그 신호, 통신 시그널을 생성하여 각 포트에 출력하는 루틴이다. 키 입력루틴은 사용자의 키입력을 받아서 처리하며 Chattering을 없애는 로직을 포함한다. 입력받은 키값은 버퍼에 저장하여 다음 처리 루틴이 처리할 때 사용하도록 한다. 키 입력에 따른 함수루틴은 전 단계에서 입력으로 받은 값이 의미하는 바를 분석하여 현 상태와 비교, 각종 셋팅의 변경 및 밸브제어 등의 동작을 수행한다. A/D 변환루틴은 입력포트의 각종 아날로그 값을 디지털 값으로 변경하여 각 메모리에 저장하는 역할을 한다. LCD 디스플레이 루틴을 출력

루틴과 별도로 처리한 것은 키 입력시의 변경 때문이다. 또한, 처리 시간이 지나치게 빠를 경우 화면의 깜빡거림이 발생할 수 있으므로 처리시간에 약간의 딜레이를 주었다.

4. 연구 결과 및 고찰

컨트롤모듈의 아날로그출력 테스트 범위는 10nA ~ 100mA 이고, 측정 테스트 범위는 0-5000ppb이다. 실험 내용을 보면 시약공급장치 및 컨트롤 모듈인 PA-5510을 주 컨트롤러, 각각의 밸브제어와 각종 센서로부터의 신호 입출력은 PA-5050, PA-5017 모듈, 제어 프로그램은 고급언어인 C로 작성하여 컨트롤 모듈의 프로토타입을 구성하였다. 그 사양을 아래의 Table.2에 표시하였다.

CPU	80188-40,16-bit microprocessor	POWER	+10~+30V DC
O/S	ROM-DOS	TEMPERATURE	-10°C ~ 70°C
W/T	Yes	PORT	3

Table.2 PA-5510 Specification

시약공급장치 및 컨트롤 모듈의 구현에 있어 시약의 주입 방법 변경시 포토셀의 구조 변경이 필요하며, 시약 주입 방법을 자유 낙하식 혹은 분사식으로 할 경우 반응성에 미치는 영향과 셀의 구조를 최대한 간단하게 만드는 방법을 모색하였다.

HACH사 제품의 전체 밸브 동작 흐름을 바탕으로 아래와 같은 시간에 따른 밸브 동작 흐름이 발생하도록 ADAM 모듈을 프로그래밍 하였다.

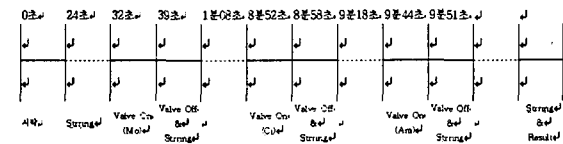


Fig.11 Valve Control Module Prototype & Valve Control Flow

센싱알고리즘 및 개발시스템 고찰에 있어 주요사양은 스펙트럼의 범위가 350-900nm이고, 주요기능은 흡광기능, 전송기능, Relative Irradiance기능, 반사측정기능이다. 그리고 Polymetron사의 시약 제조법에 따른 시약을 여러 농도의 표준용액과 반응시켜 포토메터로 흡광도를 분석하였으며 시약의 농도 및 비율이 다를 경우 흡광도가 전혀 나타나지 않는 경우가 있었다. 포토메터에 사용되는 셀의 길이가 1cm이나 실제의 SiO₂분석기에 있어서 셀의 길이가 흡광도에 미치는 영향이 다양하게 관찰되었다.

Fig.11은 10, 20, 30, 50, 100ppb 샘플의 흡수 스펙트럼으로 농도가 증가함에 따라 피크가 증가한 상태를 확인하였다. Fig.12, 13, 14는 샘플을 실리카 분석기로 분석한 다음 분석된 샘플의 일부를 취해 암모니아를 농도별로 첨가하여 얻은 흡수 스펙트럼이다. 발색제인 몰리브덴과 암모니아와의 상호 관계에 대한 영향을 알아보기 위한 실험이었다.

결과, 샘플이 몰리브덴과 반응한 상태에서 암모니아

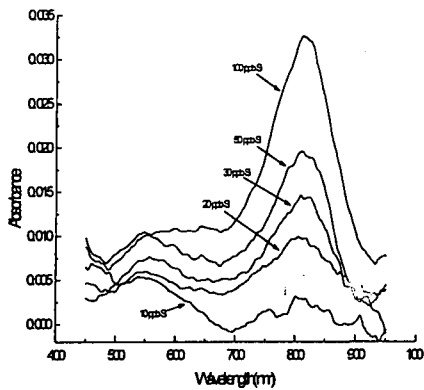


Fig.12 10, 20, 30, 50, 100ppb Sample Spectrum Using Silica Analyzer

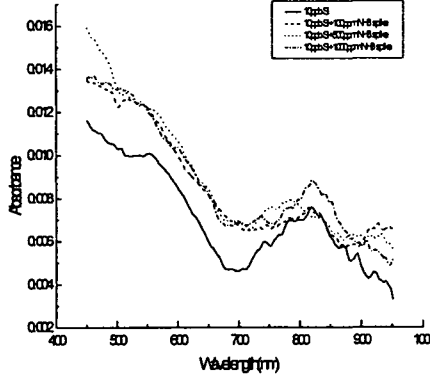


Fig.13 Adding 100, 500, 1000ppm NH₃ for 10ppb Sample spectrum using Silica Analyzer.

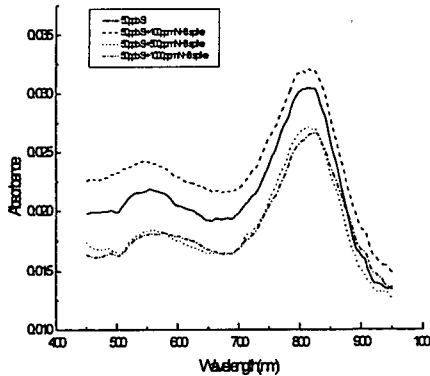


Fig.14 Adding 100, 500, 1000ppm NH₃ for 50ppb Sample spectrum using Silica Analyzer.

를 첨가하면 별 영향이 없었다는 사실을 확인할 수 있었다.

실리카 분석에 있어서 암모니아의 영향을 살펴본 결과, 실리카 샘플에 암모니아를 첨가한 후 몰리브덴과 반응시키면 암모니아의 농도가 증가함에 따라 샘플의 흡수 스펙트럼의 피크밀도가 증가하였고, 실리카 샘플이 몰리브덴과 반응이 끝난 후 암모니아첨가는 흡수스펙트럼의 피크밀도에 약간의 영향을 주고 있는

것을 알 수 있었다.

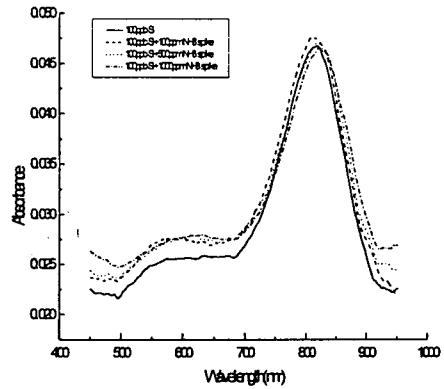


Fig.15 Adding 100, 500, 1000ppm NH₃ for 100ppb Sample spectrum using Silica Analyzer.

따라서, 실리카를 분석함에 있어 암모니아의 농도에 따라 스펙트럼의 밀도에 영향을 미치는 것을 볼 수 있었다. 그러나 실리카 분석기로 용존 실리카를 분석하는데 있어서 암모니아는 매우 소량(3ppm이하) 첨가되어 이 정도의 농도에서는 영향이 없음을 확인하였다. 이는 암모늄 몰리브데이트에서 생성되는 암모니아의 농도가 상당량 되기 때문이다.

Si \ NH ₃	DIW	Si 30 ppb	Si 50 ppb	Si 100 ppb
DIW	8.10 ppb	8.10 ppb	2.08 ppb	8.10 ppb
0 ppm			51.56 ppb	
10 ppm			52.98 ppb	
30 ppm			55.82 ppb	
50 ppm			57.62 ppb	
100 ppm	12.52 ppb	52.69 ppb	60.77 ppb	118.5 ppb
500 ppm	17.06 ppb	65.60 ppb	68.10 ppb	137.6 ppb
1000 ppm	23.75 ppb	73.45 ppb	90.31 ppb	

Table.3 Change Concentration of Si by NH₃

본 연구결과에 의하여 개발한 실리카 측정 시스템의 측정 범위별 성능 평가 결과는 아래와 같다. 평가하기 위해 10ppb~500ppb까지의 농도를 알고 있는 시료를 Grab Sample로 투입하여 결과를 평가하였다. Fig.16을 보면 300~400ppb와 80~150ppb를 제외하고 결과 값이 고르게 표시되었다. 아래와 같이 일정하지 않은 값이 나온 구간은 측정용 시료의 농도에 어느 정도 오차가 있을 수 있음을 감안한다면 매우

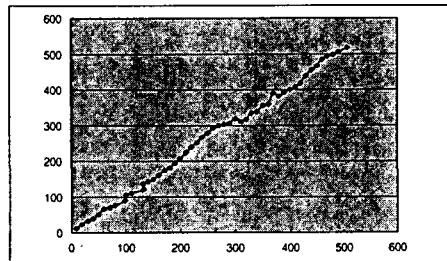


Fig.16 Chart of System Performance Test

좋은 성능을 가진 것으로 평가되며 재현성 테스트 결과 또한 처음 계획했던 $\pm 5\%$ 이내로 아주 만족할만한 결과를 나타내었다.

5. 결 론

본 과제의 지금까지의 연구 결과 3개 모듈의 시제품 개발을 완료하였으며 성능시험도 성공적으로 수행하였다. 이는 제품 설계시에 기존 제품의 자료를 입수해 철저히 분석하고, 타사 제품의 장점을 수용하기 위해 노력하였으며 발전소 현장 사용자들의 의견을 적극 수렴하여, 이를 설계에 반영하도록 최선의 노력을 다하여 얻을 수 있었다.

그 결과, 실리카 분석기의 미세 광학신호의 증폭, 잡음제거 기술, 필터링 회로에 대한 설계 기술 및 압전류 제거 회로에 대한 기술 등의 극미량 물질 측정의 요소기술을 축적하였고, 광학 관련 부품의 보정기술과 분광학의 기초 이론을 획득하였다.

그 결과 획득한 분석 기술인 흡수 분광법으로 분석이 가능한 다른 물질로는 철, 알루미늄과 하이드라이진 등이 있다. 각각의 분석 파장이 약간씩 차이가 있으며(예 : 실리카 - 810nm, 알루미늄 - 540nm) 시약의 종류 등이 다르지만 전체 분석 프로세스는 거의 동일하여 하드웨어의 변경이 거의 없는 상태에서 제품화가 가능할 것이다. 좀더 나아가 ppt 단위의 분석기 개발에 있어서는 IR 레이저 빔의 활용과 반응셀의 측정 길이 확대를 통해 실험적 테스트가 가능할 것이며 이러한 기초 연구로 인해 시스템 개발이 가능할 것이다. 하지만, 추가적으로 해결해야할 문제는 더블 빔 타입 분석기가 가질 수 있는 기계 오차 및 분석 시스템의 기계 오차를 보정할 수 있는 보정 인자의 도출을 위한 반복 실험이 필요하며 실제 펄드에서의 현장 펄드 테스트를 거쳐 실험실에서는 알 수 없는 현장에서의 문제점을 파악하여 이를 제품에 반영할 필요가 있다. 또한 ppt단위의 초고정도 분석기 개발을 위한 분석 방법의 연구 및 제품화 기술의 연구가 필요하다고 판단된다.

참고문헌

- 1) N.B Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" 3rd ed. New York: Academic Press, 1990;
- 2) K. Nakanishi and P. H. Solomon, "Infrared Absorption spectroscopy", 2nd ed. San Francisco: Holden-Day, 1977;
- 3) A. L. Smith, "Applied Infrared Spectroscopy." New York: Wiley, 1979;
- 4) A. L. Smith in "Treatise on Analytical Chemistry" 2nd ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol &, Chapter 5. New York: Wiley, 1981.
- 5) Amer. Pub. Health Assoc. & Amer. Water Works Assoc. & Water Env. Fed. 19th Edition, "Standard Methods for the Exam. of Water & Wastewater":

- 4500-Si F. 4-121. 1995.
- 6) R.P. Bauman, "Absorption Spectroscopy", New York: Wiley, 1962;
- 7) F.grum, "in Physical Methods of Chemistry", A. Weissberger and B. W. rossiter, Eds., Vol 1, Part III B, Chapter 3. New York: Wiley Interscience , 1972.
- 8) H. H. Jaffe and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", New York: Wiley, 1962.
- 9) G. F. Lothian, "Absorption Spectrophotometry", 3rd ed. London: Adam Hilger Ltd., 1969.
- 10) J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, "Spectrochemical Analysis", Chapter 13, Englewood Cliffs, HJ: Prentice-Hall, 1988.
- 11) Y. Talmi, "Multichannel Image Detector", Vol. 1, 1979; Vol. 2, 1983.
- 12) L. D. Rothman, S. R. Crouch, and J. D. Ingle Jr., "Anal. Chem.", 47, 1226, 1975.
- 13) J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, "Anal. Chem.", 44, 1375, 1972.
- 14) H. L. Pardue, T. E. Hewitt, and M. J. Milano, "Clin. Chem.", 20,1028, 1974.
- 15) J. O. Erickson and T. Surle, "Anal. Lab.", 8(6),41, 1976.
- 16) J. C. Milter, S. A. George and B. G. Willis, "Science", 128, 241, 1982.
- 17) Palo Alto, "Optimum Parameters for Spectrophotometry", CA: Varian Instruments Division, 1977.
- 18) L. D. Rothman, S. r. Crouch, and J. D. Ingle Jr., "Anal. Chem.", 47, 1266, 1975.
- 19) Palo alto, "Optimum Parameters for Spectrophotometry", CA: Varian Instruments Division, 1977.
- 20) E. C. Strong III, "Anal. Chem.", 48, 2155, 1976.
- 21) D. d. Gibber.J. "Chem. Educ.", 68,A278,1991.
- 22) W. Kayes, D. Barber, and r. Marasco, "Anal. Chem.", 52, 437A, 1980.
- 23) V. A. Kohler and N. Brenner, "Amer. Lab.", 13(9), 109, 1981.
- 24) T. Talmi, "Appl. Spectrosc.", 26, 1, 1982,
- 25) Y. Talmi, "Anal. Chem.", 47, 685A, 1975.
- 26) 内村 幸治, 米澤 俊介, 山内 進, 筒井 龍秀, 技術資料 "シリカ分析装置", 配管技術 109-112, 原稿No.H05-13 1995.10.