

휴대용 원자 방출 분광계를 위한 제어 및 분석용 소프트웨어 개발

이상천 · 이장수 · 정민수* · 류동항*

경남대학교 화학과

*경남대학교 컴퓨터공학과

(1997. 6. 23 접수)

Development of Controlling and Analyzing Software for Portable Atomic Emission Spectrometry

Sang Chun Lee, Chang-Soo Lee, Min-Soo Jung* and Dong-Hang Ryu*

Department of Chemistry, Kyungnam University

*Department of Computer Engineering, Kyungnam University

(Received July 15, 1997)

요 약: 본 논문은 현장에서 미량 원소분석을 수행할 수 있는 휴대용 원자방출분광계인 HCGD-AES (Hollow Cathode Glow Discharge-Atomic Emission Spectrometer)에 적용할 분석 및 제어용 프로그램의 제작에 관한 연구결과를 요약하였다. 단색화 장치의 부피를 최소화할 수 있도록 분석할 원소의 선 필터 (line filter)를 사용하여 제작된 검출계에서 실시간 분석이 가능한 소프트웨어의 개발이 이루어 졌으며, 원소 분석 및 검량선 작성의 자동화를 바탕으로 쉽게 사용할 수 있는 노트북용 소프트웨어를 Windows 95 환경에서 구현하였다. 사용한 주 언어인 Delphi 2.0을 바탕으로 그밖의 프로그램 언어도 복합적으로 사용되었다. 특히 측정된 자료들은 데이터 베이스를 구축하여 최적 실험 환경 조건을 얻을 수 있도록 하였으며 보고서 작성 기능도 추가되었다. 본 프로그램은 분석 수행에 있어서 사용자 편의를 위해 디자인되었으므로 빠르게 배우고 분광분석의 다른 분야에도 적용할 수 있도록 개발되어 응용성과 활용성이 대폭 확대될 수 있다는 이점이 있다.

ABSTRACT: This study focuses on developing a controlling and analyzing software for the portable atomic emission spectrometer equipped with an electrothermal vaporizer(ETV) that can perform the in-situ trace analysis of heavy metal ions dissolved in water. The software works well for a notebook PC and it is exclusively developed for the real time analysis with a line filter and a photomultiplier light detector. The program is designed to operate under Windows 95 environment and either Korean or English can be used as a main language. The Delphi 2.0 language software is mainly used for programing. The program is designed to make a calibration curve and the system users can get the analytical data in a short time. And a final report can be generated without having difficulties. This software can be easily modified for other analytical atomic spectrometers.

Key words: Analyzing and controlling software, Atomic emission spectrometer, Programming for analytical instruments

1. 서 론

분석용 기기에서 자동화는 분석의 정밀도와 정확도를 향상시키며 기기의 오차도 줄일 수 있어 매우 중요

시되는 부분이다. 특히 분석용 프로그램을 통하여 검출한계의 향상과 감도의 증가를 유도할 수도 있다는 것은 익히 알려진 사실이다. 이와 같이 분석에서는 보다 높은 정밀도(precision)와 정확도(accuracy)를 위

해 분석기기를 사용하고 이에 해당하는 잘 짜여진 응용 프로그램이 필요하다.² 분석기기의 운용에서 컴퓨터의 사용은 상당한 시간의 절약, 실험 자료의 재현성 및 기기 운용 관리의 경제성등 여러 부분에 대한 이점으로 인해 분석기기 운용을 위한 소프트웨어 연구 개발은 지속적으로 진행되어지고 있는 실정이다. 본 연구에서 개발한 분석용 프로그램은 전체적으로 세 영역으로 나뉘어 진다. 첫째로 휴대용 원자 방출 분광분석 시스템의 전체적인 제어 및 자동화를 위한 기기 제어용 프로그램이 있고, 둘째로 검출된 신호의 실시간적인 정량분석을 수행하는 분석용 프로그램이 있다. 셋째로 이 두 영역의 소프트웨어를 윈도95(Windows 95) 환경하에서의 운영을 위한 사용자 인터페이스 개발이다. 특히 본 논문에서는 분광분석 시스템과 컴퓨터와의 인터페이스 구조를 설명하고, 윈도95 환경하에서의 분광분석 시스템의 제어 프로그램을 설명하며, 마지막으로 새로 개발한 원자 방출 분광분석용 프로그램의 구현에 대해 설명하기로 한다.

2. 분광분석 시스템과 PC와의 인터페이스 구조

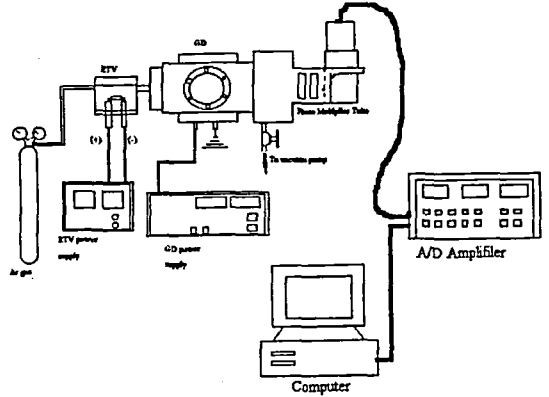
한빛 시스템과 PC와의 인터페이스는 RS-232 시리얼 방식을 사용하였다. 이 방식은 구조가 간단하고 처리가 용이하며 무엇보다, 범용성이 높고 비용이 많이 요구되지 않는 것이 장점이다. 전체적인 시스템과 프로토콜 구성 방식은 다음과 같다.

2.1. 전체적인 시스템 구성

분광분석 시스템으로부터 검출된 신호는 Photomultiplier Tube(PMT)의 신호 처리기인 A/D Converter에 의해 적절한 디지털 신호로 변환, 증폭되어 진다. PMT의 신호 처리기를 통해 컴퓨터로 전송된 데이터는 검량선을 만들거나 수치를 분석하여 시료의 농도를 구한다.

2.2. 컴퓨터와 PMT 증폭기 사이의 프로토콜

원자방출분광기는 시료가 외부의 열적 요인으로 특정한 파장에 빛을 방출하고 이때 나오는 빛의 강도를 통해, 시료의 정량을 분석하는 기기이다. 그리고 이 빛의 강도는 전기 신호로 변환되어 출력된다. 이러한 전기 신호는 다시 수치로 바뀌어 컴퓨터로 전달되는 구조로 되어 있다. 본 논문에서 검출기로 사용한 PMT에 의하여



1. AR gas : 플라즈마를 발생시키기 위한 매개물
2. ETV(Electron Thermal Vaporiser) : 시료 주입 장치
3. GD : Glow Discharge chamber
4. PMT(Photo Multiplier Tube) : 검출기(광전증배관)
5. A/D Amplifier : 검출기에서 나오는 analog 신호를 증폭하여 16bit digital로 변환한다. 1초 간격으로 변환된 digital 값을 컴퓨터로 보내어 준다.
6. 컴퓨터 : 처리속도150 Mhz, 메모리16M Ram

Fig. 1. Block diagram of atomic emission spectrometer.

Table 1. List of data blocks

위치 (Byte)	내용	설명
1	BLOCK HEADER	데이터 블록 시작(F0)
2	BLOCK NUMBER	1,2..255,0,1..
3	Complement of BLOCK NUMBER	One's Complement
4-5	DATA 내용	
6	Check Sum of Data	Result= \sum Data[n] n=1...240 or 0...239 or 4...244

나온 신호 처리기와 컴퓨터 사이의 전송은 RS-232를 통해서 이루어진다. PMT의 신호 처리기는 아날로그 신호의 크기를 증폭하여 16bit A/D(Analog to Digital) 변환하며, 이것은 초당 1개의 데이터를 샘플링하여 6byte의 데이터 블록으로 구성하여 컴퓨터로 전송시킨다.

이와 같은 실험 데이터 전송을 위해 본 연구에서는 Table 1과 같은 전송 데이터 블록을 제안하였다. 그리고 데이터의 흐름을 원활히 제어하고 보다 안전한 전송을 위해 헤더부와 에러 검출을 위한 check sum을 첨가 시켰다. PMT의 신호 처리기와 컴퓨터간의 전송 프로토콜은 Table 2와 Table 3에 기술하였다.

컴퓨터에서 PMT의 신호 처리기로의 전송 프로토

Table 2. List of protocols for a computer to a PMT signal processor

INSTRUCTION	VALUE	비 고
START	F0	PMT 증폭기 시작
END	E0	PMT 증폭기 종료
ACK	C0	데이터 블록을 제대로 받은 후 보냄
REQUEST	C1	데이터를 요구할 때
DATA_ERROR	CE	데이터 블록 값에 이상이 있을 때
BREAK	A0	BREAK는 약 10개 정도를 보낸다. BREAK이후 SYSTEM HALT상태가 된다.
RESET	90	SYSTEM HALT상태에서 빠져나가기 위함
SYSTEM_CHECK	80	SYSTEM 존재 여부

Table 3. List of protocols for a PMT signal processor to the computer

INSTRUCTION	VALUE	비 고
NOTHING	E0	NAK신호에 대해 보낼 것이 없음을 나타냄
BLOCK_HEADER	F0	데이터 블록의 처음을 나타냄
SYSTEM_RESET	90	RESET명령을 받은 후 RESET
SYSTEM_PRESENT	80	SYSTEM_CHECK에 대해 SYSTEM이 존재하는지를 알림
PROGRAM_END	FF	전송이 완료됨
BUFFER_FULL	C0	버퍼 FULL

콜에서는 우선 PMT의 신호 처리기를 구동시키기 위해 시작명령(START)인 'F0'를 일차적으로 전송한다. 다음으로 데이터를 요구(REQUEST)하는 명령인 'C1'을 전송하도록 하였다. 만약, 컴퓨터에서 데이터를 오류 없이 잘 받았을 경우에는 승인(ACK) 신호인 'C0'를 보낸다. 그러나 전송 받은 데이터 블록에 오류가 발생하면 데이터 오류(DATA_ERROR) 신호인 'CE' 보내어 데이터 블록의 재전송을 요청하여 오류의 원인을 제거하도록 하였다.

PMT의 신호 처리기에서 컴퓨터로 전송되는 프로토콜에서는 오류 체크와 데이터의 전송 여부에 대한 사항들로 구성된다. 첫 번째로 제어 신호와 데이터 블록을 구별하기 위해 PMT의 신호 처리기는 첫 번째 데이터 블록의 시작을 나타내는 'F0'를 전송한다. 두 번째로 데이터 블록의 전송이 완료됨을 나타내는 'FF'를 전송하여 하나의 커뮤니케이션 과정을 수행한다. 그 외에 데이터 블록의 요구에 대해 데이터가 없음을 나타내는 'E0'와 시스템을 검사하여 시리얼 디바이스의 존재 유무를 알 수 있는 '80' 등이 있다.

3. 분광분석용 제어 프로그램

본 논문에서 제안한 분광분석용 제어 프로그램은 범용성과 사용의 편리성을 위해, 윈도우 95 운영체제에

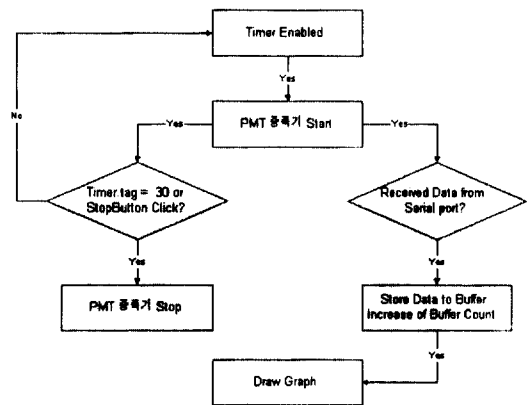


Fig. 2. Logic flow chart for controlling program.

서 Delphi 2.0 언어를 이용하여 구현하였다.³⁻¹⁰ 분광 분석용 제어 프로그램은 PMT의 신호 처리기와 컴퓨터 사이의 프로토콜 흐름을 제어하고 데이터 블록에서 실제 데이터의 내용을 추출한다. 분광분석 제어 프로그램의 로직 구성은 Fig. 2와 같다.

소개하는 분광분석 제어 프로그램에서는 타이머(timer)에 의해 전체적인 프로그램의 로직이 관리된다. 타이머는 윈도우 95와 같은 멀티-태스킹(multi-tasking) OS에서 하나의 프로세서에 의해 CPU가 독점되는 것을 방지하고, 원활한 시스템의 운영을 가능하게 한다. 본 논문에서 사용한 타이머는 초당 한번 작동하는 방식을 택

했다. 타이머에 의한 프로그램 로직 운영은 다음과 같다.

첫 번째로 타이머는 PMT의 신호 증폭기를 작동시켜 데이터를 받아들일 수 있게 한다. 두 번째로 타이머가 30번(30초) 이상 구동되었는지 여부와 실험 중지 버튼이 클릭되었는지를 검사하여 로직의 수행 여부를 결정한다. 마지막으로 시리얼 포트를 검사하는 과정에서는 데이터의 전송 여부를 체크한다. 데이터가 전송된 경우에는 데이터 블록을 디코딩하여 실제 데이터를 버퍼에 저장한다.

4. 분석용 프로그램

분석용 프로그램은 최소자승법을 이용한 만들어진 검량선을 바탕으로 실험 시료의 농도를 계산한다. 각 원소에 대한 검량선 및 실험 환경에 대한 데이터베이스를 구축함으로써 실험의 효율성을 높일 수 있었으며, PMT의 신호 증폭기로부터 검출된 신호의 정확한 농도를 계산할 수 있도록 디자인하였다.

4.1. 검량선의 작성

검량선은 미지 시료와 비슷한 조성 중에 함유된 분석 목적 원소의 일정 기지량을 이용하여 만든 표준 곡

선으로, 공인된 표준 용액을 사용하며 농도 값(PPM)은 횡축으로 잡았고 광원의 세기를 종축으로 설정하였다. 작성된 검량선은 미지 시료의 농도를 구하는데 사용하였다. 검량선 작성의 방법으로 통계적 회귀분석(regression analysis)을 사용하였으며, 미지의 회귀계수의 추정량을 최소가 되도록 하고자 최소자승법(Method of least squares)을 사용하였다.^{2,11}

현재 사용하는 표준 검량선의 화면이 Fig. 3에 보여주고 있다.

4.1.1. 회귀분석(regression analysis)

어떤 한 변수로부터 다른 변수의 변화를 예측하려고 할 때, 다른 변수에 영향을 주는 변수를 설명변수(explanatory variable) 혹은 독립변수(independent variable)라 하며, 설명변수에 의해서 설명되어지는 변수를 반응변수(response variable)라 한다. 회귀분석(regression analysis)은 설명변수로 부터 반응변수를 예측하기 위하여 설명변수와 반응변수의 구체적인 함수 관계를 규명하는데 이용되는 통계적 분석 방법이다. 본 연구에서는 회귀분석 방법 중에 두 변수간의 직선관계를 모형화 하여 분석하는 단순선형 회귀모형(simple linear regression model)을 사용하였다.¹¹

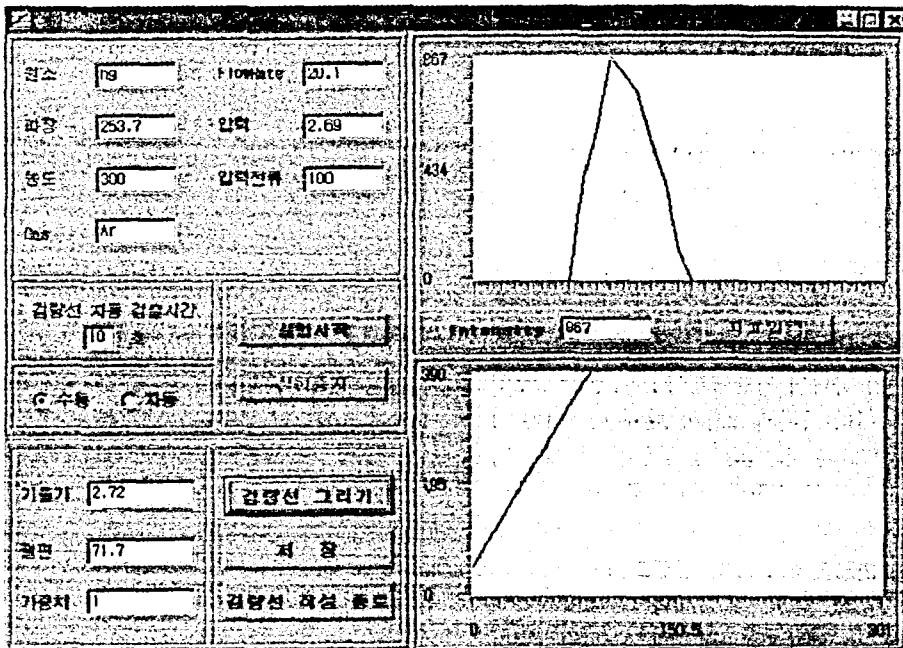


Fig. 3. Screen display of the calibration curve under the Windows 95 environment.

단순선형회귀모형은 주어진 설명변수 X의 값 Xi에서 반응변수 Y의 관측값 Yi의 관계를 다음과 같은 선형으로 가정할 수 있을 때 반응변수 Y와 설명변수 X의 회귀모형을 단순선형회귀 모형이라고 한다.

단순선형회귀 모형은 다음과 같이 설명할 수 있다.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \epsilon_i \quad i=1, \dots, n$$

여기서,

Y_i는 i번째 관측된 반응 변수의 값,

X_i는 i번째 주어진 설명 변수의 값,

β₀는 직선의 절편(x=0일 때 y값)을 나타내는 미지의 회귀 계수

β₁는 직선의 기울기(x의 단위 변화량에 대한 y의 변화량)을 나타내는 미지의 회귀 계수

ε_i는 i번째 오차 항으로 N(0, σ²)을 따르는 확률 변수이다.

본 식에서 필요한 데이터를 사용하여 오차를 최소화한 직선을 구하여 이를 표준 검량선으로 활용할 수 있다.

4.1.2. 최소자승추정량

데이터 (x, y)가 있을 때, 정확한 횡축의 좌표 값 Xi에 대한 부정확한 종축의 좌표 값 Yi가 있다고 할 때, 최소자승법(method of least squares)은 데이터 점들 사이의 최적의 직선을 구하는 식이다.

$$y = mx + b \quad (식 4-1)$$

$$m = \frac{N \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$= \frac{\bar{x}\bar{y} - \bar{x}\bar{y}}{s_x^2(N-1)/N} \quad (식 4-2)$$

$$[s_x = \frac{\sqrt{\sum x_i^2 - N\bar{x}^2}}{N-1} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N-1} - \frac{\sqrt{(\sum x_i)^2}}{N(N-1)}}]$$

$$[\bar{x}_i = \frac{\sum x_i}{N}]$$

$$b = \bar{y}_i - m\bar{x}_i \quad (식 4-3)$$

m과 b의 값을 간단한 계산으로 구할 수 있다.

최소자승식은 오차를 최소화하는 기울기를 구하고 실험 데이터인 y 절편값을 구하는 목적으로 사용되어진다. 그들의 표준편차는 다음과 같은 식으로 나타낸다

$$S_m = \frac{S_d}{S_x \sqrt{N-1}} \quad (식 4-4)$$

$$S_b = S_m \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N}} \quad (식 4-5)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - b \sum y_i - m \sum x_i y_i}{N-2}} \quad (식 4-6)$$

예를들어, 아연 표준용액의 불꽃 원자 흡수법의 실험값으로 아래 표를 얻었다면

x=ppm Zn ²⁺	0.5	1.0	1.50	2.00	2.50
y=absorbance	0.130	0.200	0.350	0.430	0.490

이 주어진 데이터로 최소자승법을 적용하여 기울기와 y절편값을 구할 수 있다.

$$\sum \bar{x}_i = 5 \bar{x}_i \quad \sum \bar{y}_i = 5 \bar{y}_i = 1.600 \quad \sum x_i^2$$

$$\sum x_i^2 = 13.750 \quad \sum y_i^2 = 0.6444$$

$$\sum x_i y_i = 5 \bar{xy} = 2.875$$

$$m = \frac{5(2.875) - (7.50)(1.600)}{5(13.750) - (7.50)^2} = 0.190$$

$$b = \frac{1.600}{5} - (0.190) \frac{7.50}{5} = 0.0350$$

그러므로 최소자승 곡선은 다음과 같다고 추정한다.

$$y = 0.190x + 0.0350$$

이러한 방법으로 구한 최소자승곡선은 정량분석에 사용되는 표준검량선이 되며 이 검량선을 바탕으로 농도가 추정되고 검량선의 정확도에 따라 농도의 정확한 분석 여부가 결정된다. 한편 검량선의 기울기는 그 기기의 감도도 좌우한다.

4.2. 정량 분석

본 연구에서 개발한 글로우방전 원자방출분광기는 저온 플라즈마를 이용한 원자방출분광분석법을 이용한 분석기기의 일종이다. 이는 플라즈마로부터 방출된 빛의 파장과 세기를 통하여 원하는 원소의 정성과 정량분석을 수행하는 기술이다.¹² 이러한 원자방출분광분석법에서는 원하는 파장만을 보기 위해 부피가 큰 회절발형 단색화장치 대신 휴대가 가능하도록 특정 파장의 빛만을 선택적으로 투과시키는 좁은 선 필터(혹은 원소필터)를 사용하였다. 이때 사용한 원소필터는 대부분 Oriel사로부터 구입한 것을 사용하였

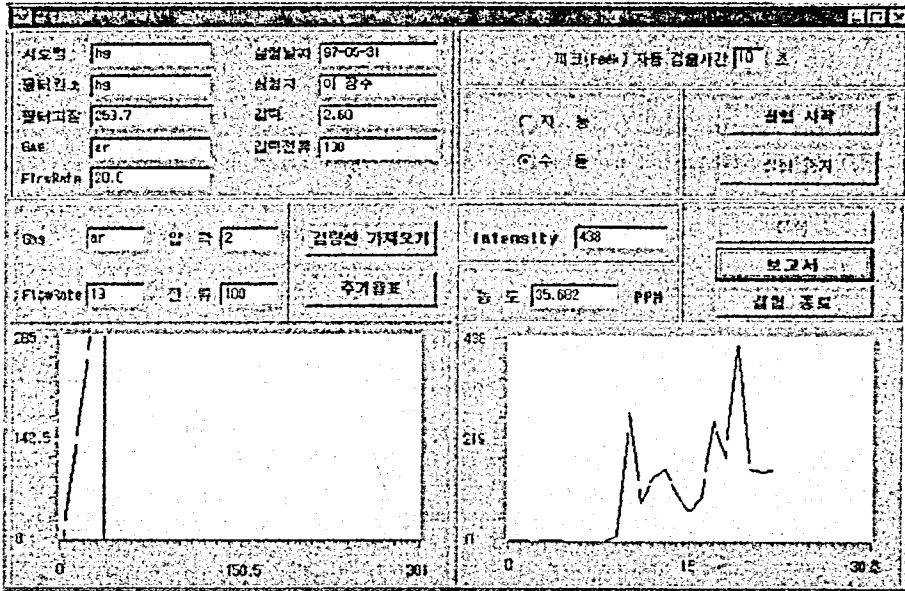


Fig. 4. Typical screen display for instrumental analysis.

다. 본 원자방출분광분석 시스템은 시료 주입 방법으로 Electrothermal Vaporizer(ETV)를 현재 사용하고 있으며 글로우 방전에 의한 플라즈마의 광원을 이용하는 원자 방출 시스템이므로 방출 스펙트럼의 세기로 시료의 양을 계산하는 방법을 선택하였다.^{13,14} 정량분석을 위한 표준 검량선의 작성을 위하여 Aldrich Chemical 사로부터 구입한 AAS용과 ICP용 표준 용액을 사용하여 여러 농도로 희석한 시료로 검량선을 작성하였다. 이러한 기능을 보여주는 프로그램의 화면을 Fig. 4에 보여주고 있다.

5. 결 론

본 논문에서는 새로 개발한 휴대용 원자 방출 분광분석기기를 위한 제어와 분석이 가능한 소프트웨어의 개발에 관하여 기술하였다. 컴퓨터로 분석기기의 제어를 수행하고 분석용 시료를 사용하여 얻은 데이터를 통하여 표준 검량선을 만들어 기억하게하여 미지시료의 정량분석을 원활히 수행하도록 프로그램을 개발하였다. 이는 현장에서 분석실험에 필요한 신속한 미량 원소의 정확하고 정밀도 높은 분석이 가능하도록 활용되어질 수 있는 계기가 마련되었다고 본다. 본 연구에서 개발한 프로그램에는 분석한 결과를 정리하여 보고서

작성도 가능한 데이터베이스 프로그램도 있어 분석결과 보고서 작성이 용이하고 다른 원소와의 결과 비교도 간단하여 실험의 효율성과 문제점을 개선하는데 활용되어 질 수도 있다고 본다. 추후 본 프로그램을 통한 완전한 자동화 및 시료분석방법의 개선과 향후 계속 진행 중인 고 분해능이 가능한 실험실용 분광분석 시스템으로의 프로그램 변형도 진행되어 전반적인 원자방출분광기에 활용 가능한 프로그램으로 개발되리라 본다.

감사의 글

본 연구는 1996년 산학협동재단과 농림부의 지원에 의하여 이루어 졌으며, 이에 본 연구진은 감사하는 바이다. 아울러 A/D 신호전환기의 제작에 힘쓴 영우실업에 또한 감사하는 바이다.

참 고 문 헌

1. 이상천, 신정숙, 강미라, *J. Kor. Chem. Soc.*, **39**(5), 399-407(1995).
2. Adón A.Gordus, "Analytical Chemistry", Schaum's Outline Series in Science, McGRAW-HILL, New York, U.S.A., 1985.
3. "Borland Delphi 2.0 Developer's Guide" Borland

- Inc., U.S.A., 1996.
4. "Borland Delphi 2.0 Object Pascal Language Guide", Borland Inc., U.S.A., 1996.
 5. "Borland Delphi 2.0 User Guide", Borland Inc., U.S.A., 1996.
 6. J. Matcho et al., "USING DELPHI 2.0", QUE Pub., U.S.A., 1996.
 7. Macro Cantu, "Mastering Delphi 2 for Windows 95/NT", SYBEX Pub., U.S.A., 1996.
 8. "Win32 API Reference", Microsoft Inc., U.S.A., 1996.
 9. "Windows 95 Resource Kit", Microsoft Inc., 1996.
 10. Charles Calvert, "Delphi UNLEASHED", SAMS Pub., U.S.A., 1996.
 11. 박진표, "컴퓨터로 배우는 통계학", 자유 아카데미, 한국, 1996.
 12. James D. Ingle and Stanley R. Crouch, "Spectrochemical Analysis", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, U.S.A., pp.189-271, 1988.
 13. Brian Chapman, "Glow Discharge Processes", Brian Chapman Ed., John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1980.
 14. E. Kenneth Marcus, "Glow Discharge Spectroscopies", E. Kenneth Marcus Ed., Plenum Press, U.S.A., 1993.