

石油製品 및 高分子 素材에 대한 近赤外線 分析法 開發

A Study on Application of Near Infrared
Analytical Methods to Petroleum Products and
Polymer Materials

研 究 機 關

財團法人 韓國資源研究所

科 學 技 術 處

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “ 석유제품 및 고분자 소재에 대한 근 적외선 분석법 개발 ”에 관한 최종보고서로 제출합니다.

1994 년 월 일

주관연구기관명 : 한국자원연구소

총괄책임자 : 음 철 현

연구원 : 송 덕 영

박 진 태

전 치 완

최 병 인

여 백

요 약 문

석유제품 및 고분자 소재에 대한 근적외선 분석법 개발

음철헌, 송덕영, 박진태, 전치완, 최병인

현재 보유중인 FT-IR의 내부 광학부품을 교체하여 근적외선 분광기로 변환하고, 운영상의 최적조건과 문제점을 검토하였다. Diffuse reflectance cell과 UV-Vis. cell, 혹은 spacer를 이용한 liquid cell등을 사용하여 다양한 실제시료들의 근적외선 spectrum들을 얻고 분광학적 해석을 시도하였다. 관찰된 근적외선 분광 spectrum들은 작은 분자구조의 차이도 근적외선 지역에서 매우 큰 변화를 가져오며, 혼합물의 spectrum은 그 구성물질들의 spectrum들의 조성비를 고려해 합친 형태로 나타난다. 이는 근적외선 지역에서 overtone 및 combination 흡수대들이 복잡하게 섞여서 분광지정이 어렵다는 사실에 상관없이 혼합물의 spectrum으로 부터 구성물질들의 조성비를 구할 수 있음을 보인다. 본 연구에서 얻어진 결과는 다양한 시료에 대한 근적외선 분광분석의 적용 가능성과 재래식 적외선 분광기의 근적외선 분광기로의 전환의 가능성을 입증한다.

여백

A Study on Application of Near Infrared Analytical Methods to Petroleum Products and Polymer Materials

Chul Hun Eum, Duck Young Song, Jin Tae Park,
Chi Wan Jeon, Byeng Ihn Choi,

Abstract

An FT-IR spectrometer was converted to a near-IR spectrometer by changing major optical components. Some of the problems in the process of conversion of the spectrometer are discussed. With a diffuse reflectance cell, UV-Vis cell, a liquid cell with spacers, and other devices, near-IR spectra of various samples have been taken and spectroscopic explanations are given. It was found that even a small difference in molecular structure causes a large change in the near-IR spectrum. The spectrum of a mixture is the sum of the spectra of consisting materials with the weighting factors. This indicates that the spectrum of a mixture can be used to determine the concentrations of the consisting materials by numerical fitting. Results show that near-IR analytical method can be applied to various materials and a mid-IR spectrometer could readily be modified to a near-IR spectrometer.

여백

목 차

제 1 장 서론	1
1-1 분자진동	3
1-2 근적외선 분광분석법의 활용분야	5
1-3 Fourier Transform 적외선 분광기	8
1-3-1 FT-IR 의 작동원리	9
1-3-2 FT-IR 의 장점	11
1-4 Data Analysis	14
1-5 Diffuse Reflectance	15
제 2 장 실험	18
2-1 증적외선 FT-IR 의 근적외선 분광기로의 전환	18
2-2 Selective Diffuse Reflectance Cell 의 설치	19
2-3 시료 및 분광기 운영조건	21
제 3 장 결과 및 고찰	23
3-1 분광기의 전환	23
3-2 공기중의 적외선 흡수물질	24
3-3 Near-IR spectra	24
제 4 장 결론	33
참고문헌	35

여 백

List of Figures

Fig. 1. Michelson interferometer.	10
Fig. 2. 단색광의 interferogram.	10
Fig. 3. Interferogram의 실제 예.	12
Fig. 4. FT-IR 내부의 He/Ne laser.	12
Fig. 5. (a) Diffuse reflection,	16
(b) Specular reflection.	16
Fig. 6. Diffuse reflection cell.	20
Fig. 7. Polybutadiene spectra.	26
Fig. 8. Polyurethane spectra.	26
Fig. 9. Acetone과 물의 spectra.	28
Fig. 10. Bentonite spectra.	30
Fig. 11. Ethylene polymerization 중의 spectrum의 변화.	31

제 1 장 서 론

근적외선이라 함은 보통 780-2500 nm 영역의 파장을 갖는 전자기파를 의미한다. 이는 가시광선과 중적외선 지역들의 사이부분으로 분자진동중 수소진동이나 C=O 진동의 overtone과 combination 흡수대들이 위치한다. 특히 이 중 810-1060 nm 지역을 일컬어 근적외선 발견자의 이름을 붙여 Herschel 지역이라 부른다.¹ 근적외선 분광학은 분광학의 분야들중 비교적 뒤늦게 발달되었는데, 그 이유는 spectrum 해석상의 어려움, 비교적 낮은 흡수율, 분광기 개발의 어려움등을 들 수 있다. 그러나, 1960년대 식품분석에 근적외선 분석법이 사용된² 이 후로 많은 시료의 성분분석에 근적외선 spectrum이 사용될 수 있음이 알려지고, 낮은 흡수율이 오히려 시료의 전처리를 필요없게 하며, 고속 측정이 가능한 다양한 근적외선 분광기가 개발됨에 따라 근적외선 분광법의 사용은 폭발적으로 증가되고 있는 중이다.^{1,3}

현재까지 개발된 근적외선 분광법의 용도는 곡물류 중의 영양성분 및 수분분석,⁴ 휘발류 및 경유의 옥탄가 및 세탄가 (octane and cetane values) 결정,^{5,6} 고분자재료 중의 성분분석,^{7,8} 토양 중의 주요성분 분석⁹등이다. 최초로 개발된 근적외선 분광기는 grating 과 tungsten lamp를 중심으로 한 장비였으나, 이 후 근적외선용 FT-IR이 보편화 되었고 최근에는 Fabry-Perot tunable filter를 사

용하거나, 여러개의 LED를 사용하여 매우 빠른 속도로 전 지역을 관찰하는 장비들이 보급되고 있다. Nonlinear acoustooptical tunable filter (AOTF)의 개발이나¹⁰ 중적외선 지역과 근적외선 지역 spectrum들의 상관관계를 밝히는 2D-IR의 등장은¹¹ 근적외선 분광분석법의 발달을 더욱 가속화하고 있다.

근적외선 분석법은 기본적으로 미량분석이나 기타의 특수분석법과는 거리가 멀다. 근적외선 지역의 spectrum을 얻은 뒤, 관찰된 spectrum이 이미 기록된 몇 개의 구성성분들의 spectrum들과 비교해 어떤 성분비로 구성성분들이 시료에 포함되어 있는가를 결정하는 분석법이다. 주성분들(major components)의 분석이 주된 목적이며, 성분의 함량과 근적외선 흡수율을 보이는 검정곡선(calibration curve)의 완성을 위해 다른 분석법이 보조적으로 사용된다. 관찰된 spectrum으로 부터 성분의 함량을 결정하기 위해서는 순수한 구성성분들의 spectrum들을 base set으로 하고 그 intensity들을 adjustable parameter들로 하는 numerical fitting 과정이 필요하며 결정된 계수들은 특정한 검정과정을 거쳐 그 정확도가 검사되며 그 값은 구성성분의 농도에 비례한다.

근적외선 분광법의 활용, 특히 고분자소재나 석유제품의 성분분석, 토양의 성분분석, bentonite나 zeolite 같은 경우에 따라 많은 수소결합을 가진 광물의 상태 평가등에의 적용은 본 연구소의 특성상 당면한 과제로 여겨진다. 근적외선 분석법의 최대의 장점은 특별한 시료의 처리가 필요없다는 사실로, 이는 다른 분석법에서 찾

아보기 어려운 장점으로 다량의 시료를 빠른 속도로 분석할 수 있게 한다. 본 연구에서는 현재 당 연구부가 보유한 중적외선 (med-ir) 지역에서 사용되는 FT-IR 장비의 광원과 beam splitter, detector등을 바꾸어서 근적외선용으로 개조하여, 근적외선 spectrum을 관찰하였다. 이 과정에서 diffuse reflectance cell의 성능과 용도를 검토하였다.

1-1 분자진동

근적외선 지역 (780 - 2500 nm)의 빛 energy는 기본적으로 overtone이나 combination 분자진동을 일으키고, 드물게는 긴 conjugated 분자의 전자여기를 일으키기도 한다.^{12,13} 분자진동은 대략적으로 harmonic oscillator model로 설명된다. 따라서 진동수(ν)는 다음과 같이 표기된다.

$$\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$$

K는 force constant이고 이는 분자진동에 참여하는 화학결합의 세기에 관계된다. μ 는 진동에 참가하는 원자량의 조합의 한 형태인 reduced mass이다. 양자역학에서 유도된 결과에 의하면 양자화된 분자진동 energy level들은 다음과 같이 표기된다.

$$E(v) = (v + 1/2) h\nu$$

여기서 v 는 진동양자수이고 h 는 Planck constant이다. Overtone 진동대는 양자 하나가 바닥상태 분자를 두번째 진동 energy 상태 ($v = 2$)나 그 이상의 energy 상태로 여기시킬 때 나타난다. Combination 진동대는 양자 하나가 두개 이상의 다른 진동을 동시에 유발할 때 나타난다. Overtone이나 combination 전이는 기본적으로 허용되지 않는 진동전이이다. 다시 말해 harmonic oscillator model로 부터 계산된 전이율은 없다. 그러나 엄밀히 말해 분자진동은 anharmonic이다. 분자진동의 anharmonicity는 overtone과 combination 전이에 전이율을 부여하고, 이는 근적외선 분광법을 가능하게 한다. Anharmonicity의 또 하나의 결과는 overtone이나 combination 진동수가 정확히 기본진동수들의 합이 아니고 그 보다 좀 작아진다는 사실이다.

위에 기술한 바와 같이 근적외선 지역에서 발견되는 흡수대들은 기본적으로 중적외선 지역에서 관찰되는 진동대들의 overtone들과 combination들이다. 특히 중적외선 지역에서 강한 흡수율을 보이고 높은 진동수를 가진 C-H, O-H, N-H등의 수소진동과 C=O 진동들이 근적외선 지역에서 비교적 높은 흡수율을 보이기 때문에 관찰의 대상이 되고 성분분석에 주로 사용되게 된다. 다른 분자진동들은 기본진동의 흡수율이 낮고 더 높은 order의 overtone들이 (v 가 큼) 근적외선 지역에서 나타나기 때문에 그 전이율 (transition

probability or absorbance)이 수소진동이나 carbonyl 진동보다 현저히 낮다. 많은 overtone과 combination 흡수대가 존재하기 때문에 결과적으로 근적외선 분광 spectrum은 거의 모든 경우에 매우 복잡한 형태를 보인다. 따라서 분광지정 (spectral assignment)이나 그 외의 분광해석이 매우 어렵다. 낮은 흡수율은 긴 시료의 path length를 허용한다 (1mm - 수cm). 특히 diffuse reflectance 법을 사용하는 경우 시료에 효과적으로 긴 path length를 가져다 준다. 따라서 근적외선 분석법은 복잡한 시료조제의 부담을 덜고, 비파괴법으로서의 장점을 갖는다.

1-2 근적외선 분광분석법의 활용분야

근적외선 분광분석법의 활용범위는 급속히 증가하고 있고 분광기의 가격은 저하되고 있다. 전문가들은 근적외선 분석법의 활용이 앞으로도 계속적으로 증가할 것으로 예상하고 있으며, 대표적인 활용 예들은 다음과 같다.¹²

농업: 농업은 근적외선 분석법이 최초로 적용된 분야이다. 농업 생산물들 중의 유지, 물, 지방, 단백질, 당, 담배 중의 nicotine, 다양한 amino acid, starch 등의 함량을 결정하는등 광범위하게 사용되고 있다. 이 밖에도 곡류의 성숙도나 달걀 중의 혈액의 포함도, melon의 성숙도, 밀의 견고도 등을 측정하는 데도

사용되고 있다.

식품공업: 좋은 예로 cake powder의 질, mayonnaise 중의 유지와 물의 함량, 식품 중의 cheese의 함량, dressing 중의 유화제 함량, 감자 chip 중의 소금과 유지의 함량등을 결정하고, 생산조건을 조절하는 데 사용되고 있다.

석유화학: 무수히 많은 화학공정에 근적외선 분석법이 공정의 제어를 위해 계속적으로 사용되고 있다. 정유공장에서 분해공정산물의 구성성분 분석, 옥탄가 결정, 끓는점의 예측, 점화온도의 산출, 불포화화 공정제어등에 일상적으로 사용되고 있다. 합성연료의 순도측정이나 용매 중의 습도결정등에도 사용된다. 반응 중 많은 구성성분의 농도를 계속 측정하는 것이 가능하며, cis- 와 trans- 화합물간의 비율을 결정할 수 있다.

종이산업: 근적외선 분석법은 종이산업에 많이 적용되고 있는데, hardwood/softwood의 비, lignin의 함량, clay 및 talc, 재(ash)등의 함량결정, coating의 정도, wax, kaolin의 변형, 습도, rag 함량, 초흡착제의 처리, 여과지 계수등의 결정에 사용되고 있다.

고분자: 근적외선법은 많은 재래식 분석방법을 대체시켰다.

개발된 분석법으로는 OH 계수, 산도, 분자길이, cross-linking의 정도, terminal과 residual epoxy 함량의 결정, methyl과 methylene end group, 불포화도, 분자량 측정, 고분자 내의 block, 단량체(monomer)의 함량, 수화계수등을 결정하는 데 사용된다.

반응전 반응액 내의 성분분석과 고분자 합성과정 중의 성분변화 등의 관찰, 고분자물질의 결정도 측정, 용점범위, cross-linking의 정도, 고무의 탄성도 결정 등이 근적외선 분석법의 대상이 된다.

섬유: Carpet 원사의 열형성온도, 물감의 농도, 면화나 양모의 질 및 성숙도, 면화와 polyester 섬유의 조성비등을 측정하는 데 사용된다.

제약산업: 주로 입자크기를 측정하는 데 적용되고 있다.

생화학연구: 물-단백질 상호작용과 박테리아 성장을 측정하는 데 사용되고 있으며, 혈관 중의 lipoprotein이나 혈액 중의 당이나 산소함량을 측정하는 데 사용되고 있다.

화장품산업: 제품의 질을 확인하는 데 사용되며, 색조성분 중의 과산화수준, 계면활성제, 샴푸 중의 첨가제들, 향수 중의 alcohol의 함량, 탈취제의 성분함량등을 결정하는 데 사용되고 있

다.

계면활성제: 무수, 유수 혼합물이 주로 분석의 대상이 된다. Ethoxylation, pH, 점도, 활성형태 등을 측정하는 데 사용된다. 이 외에도 지방산 및 alcohol의 분자길이의 결정과 ester화, 황산화, amide화 반응속도를 측정하는 데도 사용된다.

Chromatography: 현재까지 상용화 되지는 않았지만, 근적외선 분광법의 적용은 매우 장래가 밝다. 근적외선 detector는 수용액, 비수용액을 막론하고, 다양한 화합물에 대해 매우 높은 sensitivity를 보인다. HPLC 와 TLC 분야에서의 적용도가 기대된다.

1-3 Fourier Transform 적외선 분광기

현재 사용되는 근적외선 분광기의 상당수는 근적외선 분광용으로 설계 제작된 FT-IR 이다. 본 연구에 사용된 기기 또한 본 연구를 위해 근적외선용으로 개조된 FT-IR이다. 1890년 A. A. Michelson 이 두개로 나뉘어진 light beam 사이에 간섭현상을 일으키는 Michelson interferometer를 빛의 속도를 측정하기 위해 발명하였다 (그 빛의 속도에 대한 연구는 Einstein의 상대성 이론을 낳게 하는 실험적 기초를 제공하였다). 그러나, Michelson inter-

ferometer가 우수한 분광기로 인정을 받기 시작한 것은 훨씬 후의 일로, 1949년 Peter Fellgett이 우주의 별을 관측하며 사용한 것이 최초의 실제 분광기로서의 응용이었다. 당시에는 발달된 Computer가 없었기 때문에 관찰된 interferogram을 Fourier-Transform(이후 FT)을 거쳐 분광 spectrum을 기록하는 데 10시간 이상, 때로는 수일이 걸렸다. 1960년대 이 후에 발달된 computer 와 Cooley-Tukey의 fast FT algorithm은 FT-infrared spectrometer(이후 FT-IR)를 매우 빠르고 유용한 분광기로 바꾸어 놓았고, 현재 그 효용도는 분석업무에 빼어놓을 수 없는 요소임은 잘 알려진 사실이다.

1-3-1 FT-IR의 작동원리

그림 1은 FT-IR의 기본구조를 보여준다. 광원(globalar, tungsten lamp, halogen lamp, etc.)에서 조사된 빛은 beam splitter에 의해 둘로 나뉘어 그 중 하나는 starting mirror에 반사되어 돌아오고, 다른 하나는 moving mirror에 반사되어 돌아와 beam splitter에서 합쳐져서 detector (MCT, InSb, Si, etc.) 쪽으로 향한다. 시료는 beam splitter 와 detector 사이에 위치함으로 beam splitter 주위의 beam alignment에는 영향을 미치지 않는다.

Stationary mirror 와 moving mirror에 반사된 후 beam splitter에서 합쳐진 두개의 beam은 서로 간섭현상(interference)을 일으키게 된다. 이 같은 간섭현상은 moving mirror의 움직임에 따른 빛

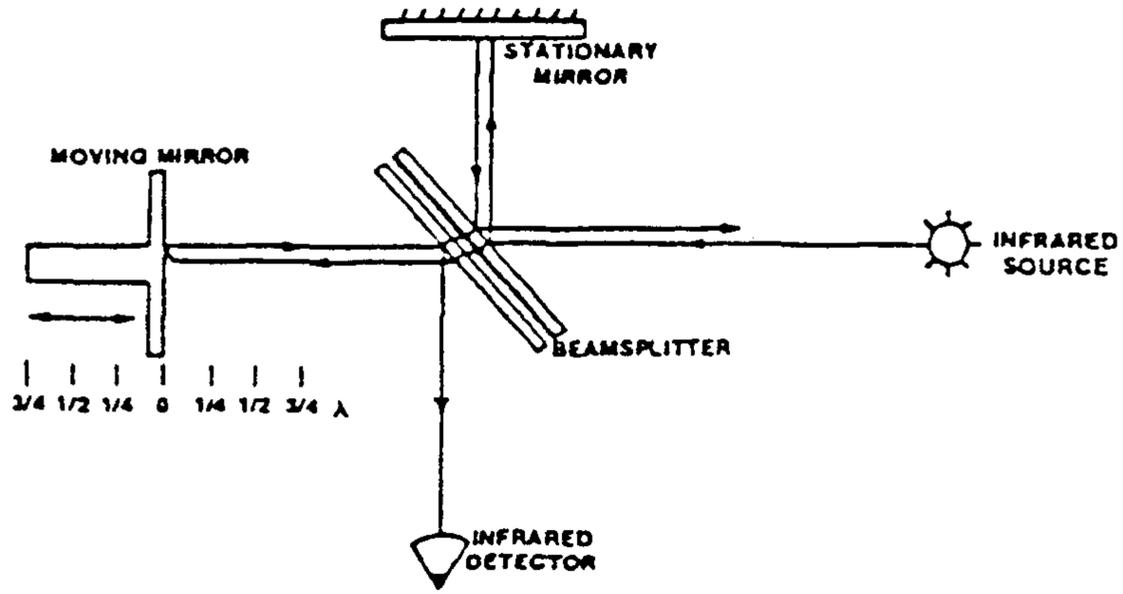


그림 1. Michelson Interferometer.

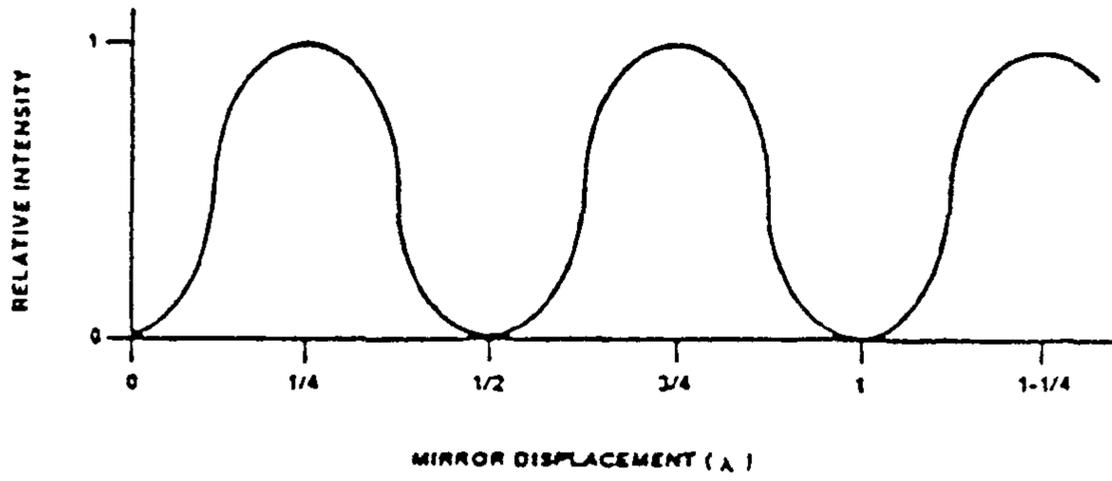


그림 2. 단색광의 interferogram.



의 세기의 강, 약으로 나타난다. 그림 2는 단색광의 moving mirror의 움직임에 따른 빛의 세기의 변화를 보여준다. 실제로는 FT-IR의 광원은 매우 광범위한 파장군의 집합으로 그 interferogram은 훨씬 더 복잡한 형태를 갖는다. 그림 3은 실제 interferogram의 예이다. Computer는 이와 같은 interferogram을 FT를 거쳐 분광 spectrum(intensity vs. frequency)으로 바꾸어 준다.

1-3-2 FT-IR의 장점

FT-IR 분광기가 종래의 grating 을 위주로 한 dispersive 분광기를 능가하여 기본적 분광장비로 되기까지는 FT-IR 분광기만이 갖는 분광학상의 결정적 장점들이 있기 때문이다. 그들 중 중요한 몇가지를 아래에 기술한다.

Multiflex Advantage (Fellgett's Advantage): Interferometer는 빛을 해당 주파수의 빛들로 나누지 않기 때문에 그 interferogram 역시 각 data point가 spectrum 전역에 대한 정보를 갖고 있다. 이는 역으로 spectrum 상의 특정 주파수점에 대한 정보를 interferogram 전역이 함유하고 있다는 사실이다. 이는 곧 intergerogram의 data point 수 만큼 여러번 spectrum 측정한 것과 같은 결과이다. 반대로, grating 분광기와 같은 재래식 분광기의 경우 spectrum을 기록하는 과정에서 해당 data point에 대한 정보

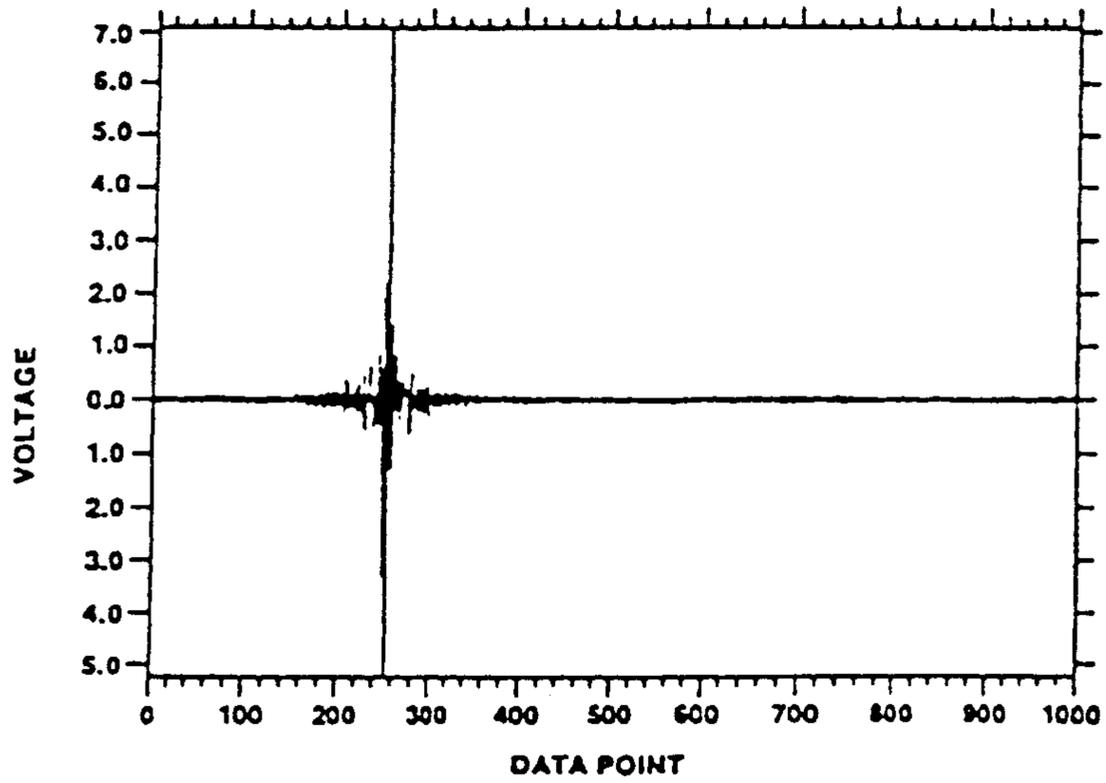


그림 3. Interferogram 의 실제 예.

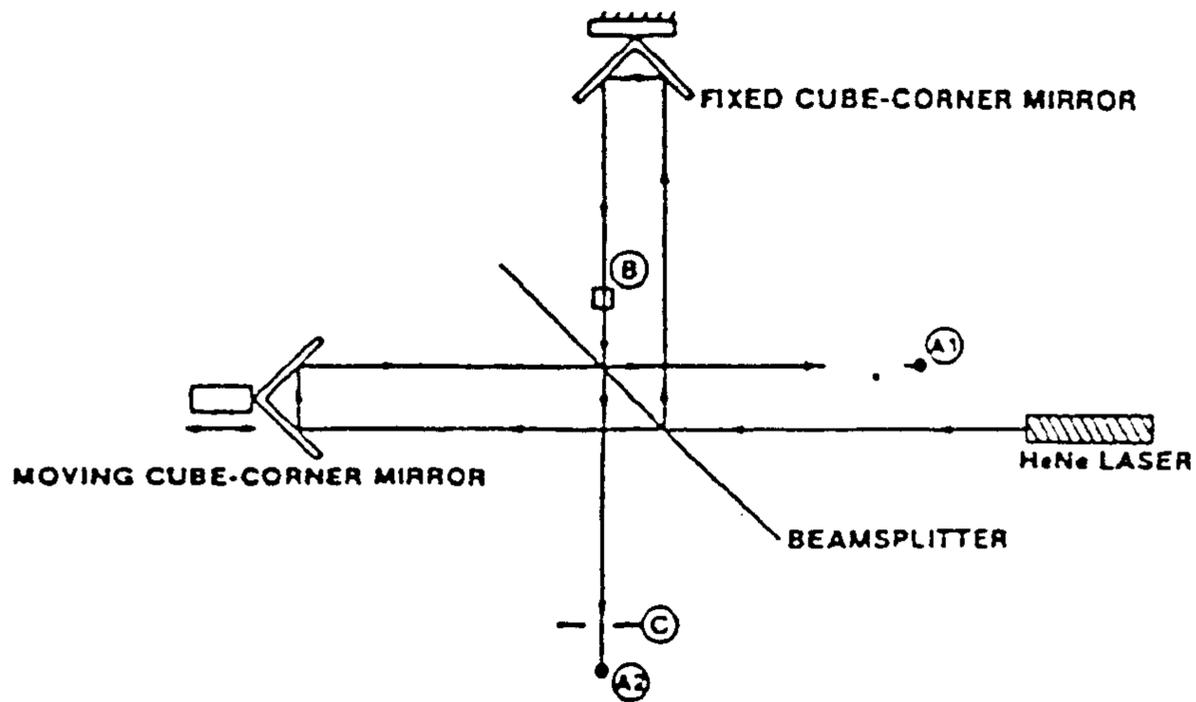


그림 4. FT-IR 내부의 He/Ne laser.

는 오직 한번만 얻어진다. 이 같은 multiplex advantage는 spectrum의 signal-to-noise (이후 S/N) 비의 향상에 결정적 도움을 준다.

Throughput Advantage (Jacquinot's Advantage): 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 FT-IR 분광기 내에는 전혀 slit이 없다. 재래식 분광기는 grating에 의해 분산된 빛을 slit으로 분리해 내지만, FT-IR의 경우 모든 사용가능한 빛을 시료에 통과시킨다. 결과적으로 detector에는 많은 빛 energy가 전달되고 S/N 비는 증가한다.

이 throughput advantage는 고해상 spectrum을 얻는 데 결정적인 장점으로 작용한다. 재래식 분광기 (dispersive spectrometer)에서는 고해상을 얻기 위해서 더욱 더 좁은 slit을 사용해야 했는데, 결과적으로 detector에 이르는 빛의 양은 극도로 적게 되고 낮은 S/N 비 때문에 고해상 spectrum을 얻는 데 많은 문제점을 내포한다.

Frequency Precision (Conne's Advantage): 재래식 분광기의 경우 분광기 자체에는 전혀 주파수 standard가 포함되어 있지 않다. 따라서, 별개의 standard를 함께 측정해야 하고 주파수(혹은 파장)의 측정에는 항상 상응하는 부정확도가 따른다. 그러나 FT-IR 분광기 내부에는 매우 정확한 주파수 기준치가 존재한다. 그림 4는 He/Ne laser가 FT-IR 내부에 어떻게 배치되어 있는 가를 보여 준

다. He/Ne laser의 주파수는 매우 정확히 알려져 있으며, FT-IR은 내장되어 있는 He/Ne laser의 회절상을 이용해 detector 신호를 읽는 점을 결정하고, FT 이 후 얻는 분광 spectrum은 높은 주파수 정확도를 갖는다.

1-4 Data Analysis

근적외선 분광법의 발전은 전문화된 분광기의 발전에 기인한 것만은 아니다. 근적외선 분광법이 linear regression을 통해 성분 분석에 사용될 수 있음을 처음으로 보인 사람은 K. Norris이다.¹⁴

한가지 구성성분만을 가진 시료의 경우 단순히 Beer의 법칙이 적용된다.

$$A = ebc$$

A는 absorbance 이고, e는 분자흡수상수(extinction constant), b는 pathlength, c는 농도이다. 상기의 수식중 농도 c는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$c = K(1)A + K(0)$$

여기서 K(1)는 calibration curve의 기울기로 시료의 pathlength

와 흡수상수를 포함한다. $K(0)$ 는 시료 matrix가 주는 interfering 상수로 일종의 intercept 항이다.

시료중에 포함된 많은 다른 구성성분으로 말미암아 간섭은 증가 되고 상기의 농도식은 아래와 같이 확장된다.

$$c = K(1)A_1 + K(2)A_2 + \dots + K(n)A_n + K(0)$$

따라서, 이는 정확한 해를 구할 수 없는 수식으로, 만족할 만한 근사값을 갖기 위한 전산 program들이 개발되어 있다. 수식으로 부터 알 수 있는 바와 같이 위의 수식을 풀기 위해서는 여러 진동수 지역의 분광정보를 입력시켜, 계수들을 유도하는 과정이 필요하다. 현재 사용되는 전산 software들은 PCA(principal component analysis) 와 PLS(partial least squares) 법에 바탕을 두고 있다.¹⁵

1-5 Diffuse Reflectance

근적외선 분광분석법은 분말시료의 전처리를 필요로 하지 않으며 효과적으로 beam pathlength를 유지해 주는 diffuse reflectance 법을 자주 사용한다. 빛의 반사에는 specular reflection 과 diffuse reflection이 있다 (그림 5). Specular reflection의 경우 조사된 빛은 단순히 표면에서 반사되어 마치 거울에 의한 반사

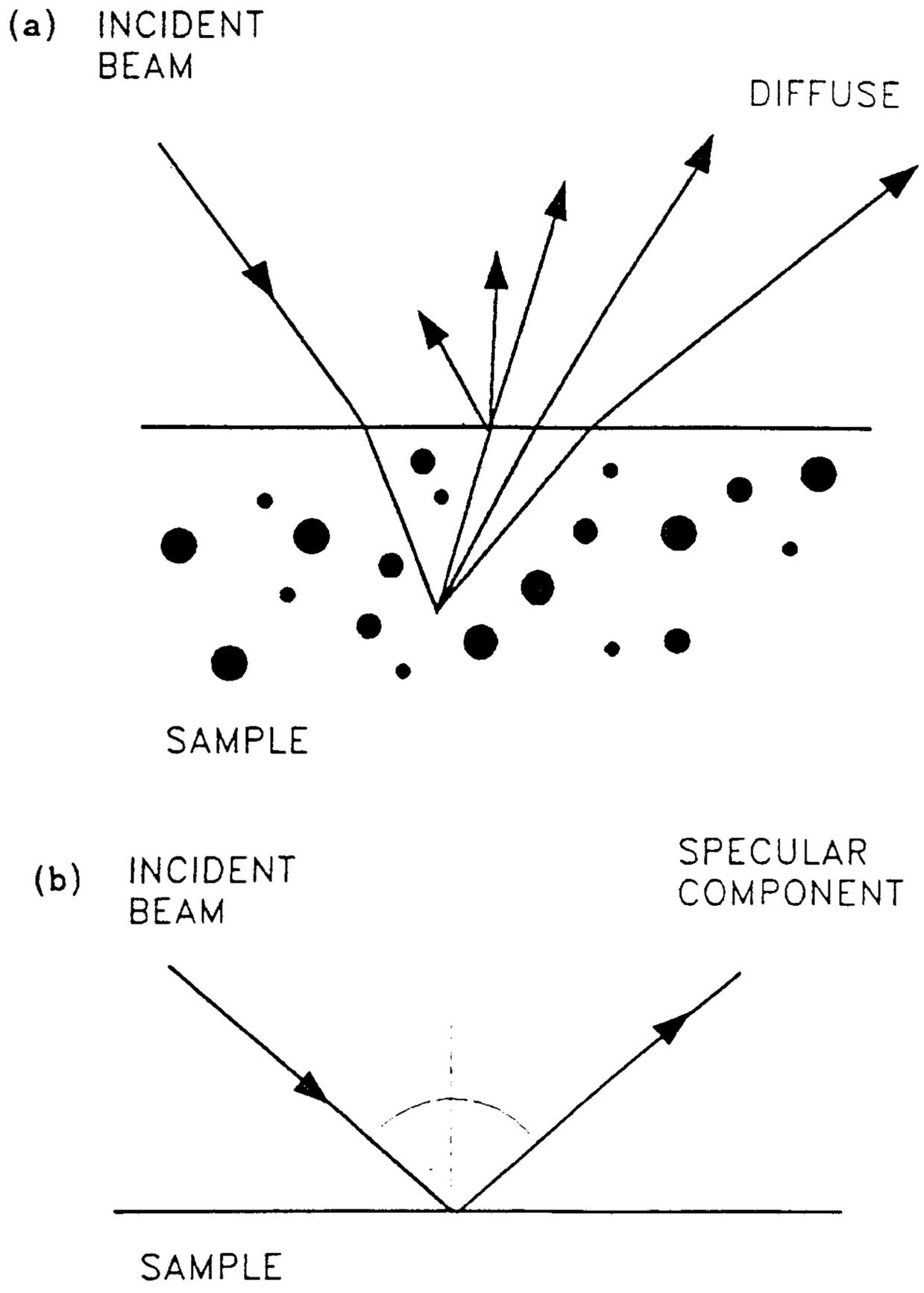


그림 5. (a) Diffuse reflection, (b) Specular reflection

와 같이 반사되며 빛의 입사각과 반사각은 같다. 반대로 diffuse reflection의 경우 표면의 입자들을 통과했다가 차후 모든 방향으로 반사되어 나간다. 표면이 거친 경우나 분말시료의 경우 이 같은 diffuse reflection이 반사되는 빛의 양의 대부분을 이룬다.

제 2 장 실험

2-1 증적외선 FT-IR의 근적외선 분광기로의 전환

본 연구에 사용된 FT-IR(Mattson Research Series I)은 기본적으로 증적외선($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) 분광기로 사용하도록 설비되어 있다. 근적외선 분광기로의 전환을 위해서는 이를 위한 새로운 광원(tungsten or halogen lamp), detector(Si or InSb detector), 그리고 beam splitter (quartz)가 필요하다. 본 연구에서는 Mattson Instrument에서 공급된 tungsten lamp, InSb detector, quartz beam splitter를 사용하였다.

Detector는 먼저 분광기의 electronic part에 연결된 두개의 cable을 제거한 후, 몸체에 연결된 두개의 Allen type의 나사를 제거하면, 십사리 몸체로 부터 분리할 수 있으며, 새로운 detector를 분리의 역순으로 연결하고 높은 intensity의 interferogram을 갖도록 detector를 align 한다. 광원의 경우 광원과 냉각통을 연결하는 고정나사를 풀고, 전원을 연결하는 두선을 분리한 후 조심해서 제거하고 새로운 광원을 분리의 역순으로 설치한다. Tungsten lamp 나 halogen lamp는 냉각수를 요구하지 않으나 분광기의 설계상 냉각수의 흐름 없이는 전원이 공급되지 않음으로 지속적인 냉각수의 공급이 요구된다. Beam splitter는 Michelson interferometer의 핵심부이다. Beam splitter의 작은 흔들림은 전체 분

광 spectrum 의 S/N 비와 spectrum의 질에 큰 영향을 미친다. 근적외선 지역의 KBr beam splitter는 두개의 KBr 판 사이의 접촉물질의 영향으로 근적외선 지역에서는 사용할 수 없다. 따라서 quartz beam splitter가 사용되는데, 사용된 분광기의 경우, beam splitter를 고정시키는 나사를 풀고 latch 식으로 beam splitter를 본체에 결속시키는 홈의 경로를 따라 제거한 후, 사용할 beam splitter를 분리의 역순으로 설치한다. 설치 후 beam splitter를 align 해야만 하는데, beam splitter가 공급될 때 추천된 두개의 좌표값 대로 micrometer를 조절한다. 이 후 FT-IR control software의 “tune” mode에서 실제 interferogram을 관찰하면서 높은 intensity의 interferogram을 갖도록 micrometer를 세부조절하여 최적의 alignment를 갖도록 한다.

2-2 Selective Diffuse Reflectance Cell의 설치

Specular reflection을 효과적으로 제거한다는 의미에서 본 연구에 사용된 반사광 포집장비를 selective diffuse reflectance cell이라 부른다 (이하 SDRC). Specular reflection을 제거하는 기본 원리는 그림 6에 보이는 cell의 구조로 부터 알 수 있는데, 집광거울 (E1)에 반사되어 시료 위에 조사된 빛의 specular reflect 된 반사광은 포집거울(E2)에는 거의 도달하지 않는다. 반대로 모든 방향으로 반사되는 diffuse reflection의 경우 포집거울에 의해 일

THE SELECTOR DIFFUSE CONFIGURED FOR RIGHT TO LEFT SPECTROPHOTOMETER SOURCE BEAM

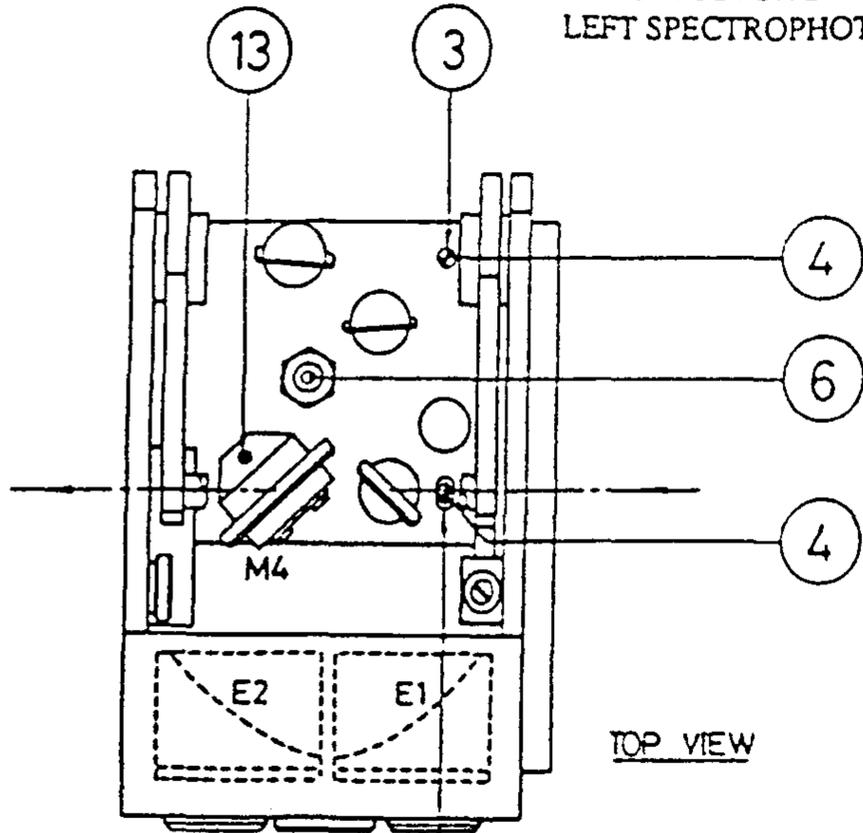
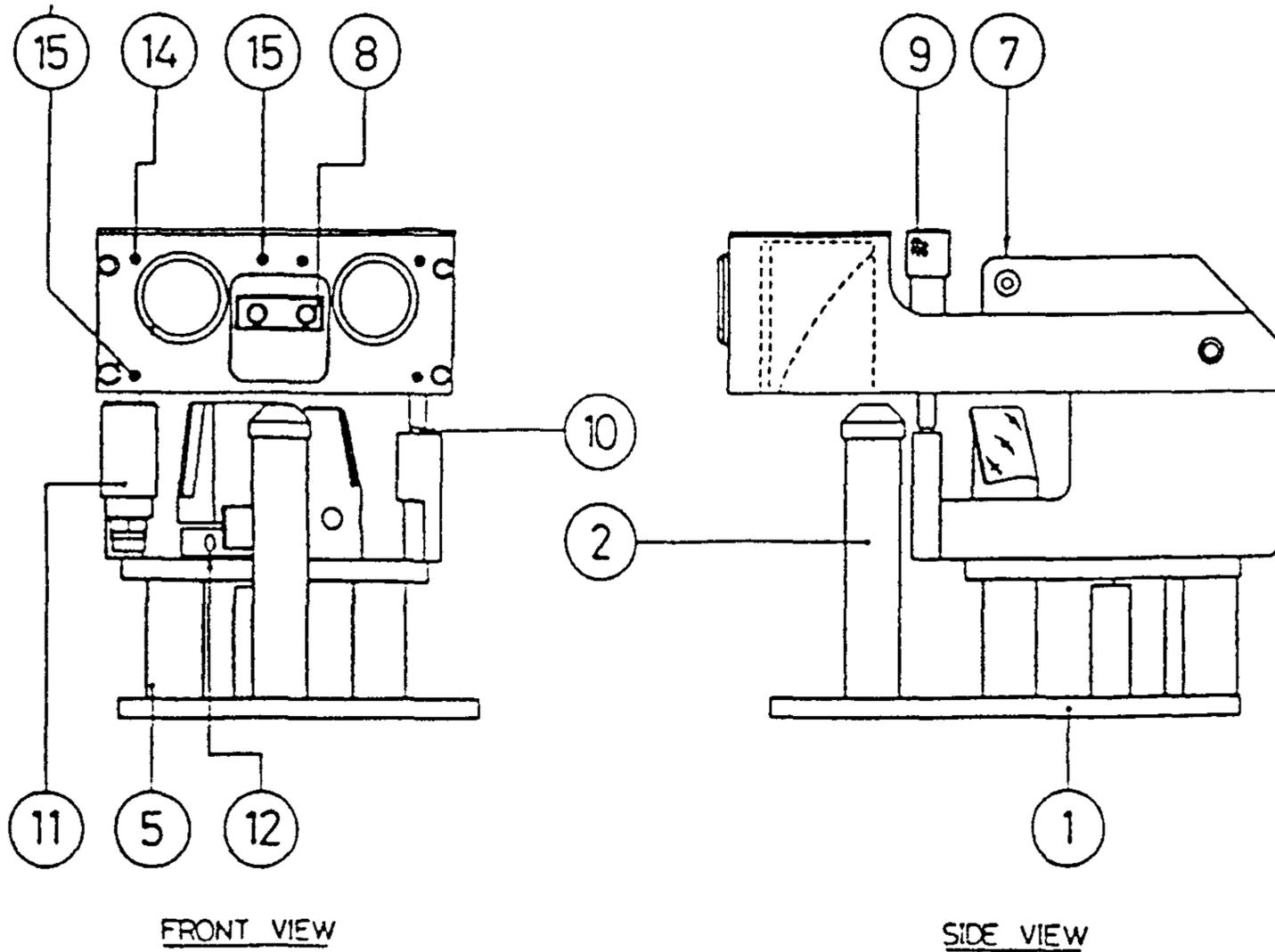


그림 6. Diffuse reflectance cell.



부 응집된 후 광학적 배열을 통해 검출기로 보내진다.

SDRC의 설치를 위해서는 우선 분광기에의 시료 고정장치의 두개의 나사를 풀어 제거한다. SDRC 장비의 바닥판을 먼저 분광기의 sample compartment에 설치하고 그 위에 장비의 광학장치 부분을 고정시킨다(6번 나사). 집광 및 포집 거울이 위치한 팔을 들어올린 후, 시료그릇을 올려놓을 봉의 밑부분의 나사를 돌려 고정한다.

시료그릇에 분말 KBr을 그릇 꼭대기 까지 채운 후 평평하게 고른다. 광학적 alignment를 최적화 하기 위하여 거울들을(E2, M4) 순서대로 움직여 “tune” mode에서 가장 큰 interferogram을 갖도록 조절한다.

2-3 시료 및 분광기 운영조건

액체시료의 경우 1 cm pathlength의 UV-Vis 용 quartz cell을 사용하거나, pathlength를 조절해야 하는 경우 spacer들을 liquid cell 과 함께 사용하였다. 특히 근적외선 흡수효율이 크게 다른 물질들이 섞인 경우, 큰 흡수율을 가진 물질은 작은 pathlength로 반대의 경우는 큰 pathlength로 spectrum 기록한 후, 해당 혼합물의 spectrum 과 비교하였다.

고체시료의 경우 시료를 적당한 두께로 잘라 직접 사용하거나, 분말의 경우 diffuse reflectance cell을 사용하여 그 spectrum을 관찰하였다. 분말시료의 경우 KBr 분말과 최적 spectrum을 얻을

수 있는 비율로 섞어 사용하였고, 그 background spectrum은 순수한 KBr 분말을 사용하여 기록하였다. 사용된 모든 시료는 시약급이다.

분광기의 시료 측정시간과 S/N 비의 적정선에서 분광기의 해상도를 결정하였다. 실험을 위해 사용된 해상도는 4 cm^{-1} 로 이는 분광기의 최고 해상도 0.25 cm^{-1} 보다 훨씬 낮으나, 본 실험에서는 높은 해상도가 별 도움이 되지 않으며, 한편으로 낮은 해상도는 빠른 측정속도와 안정도의 잇점을 준다. 근적외선 지역에서는 공기중의 H_2O 나 CO_2 가 해당 spectrum에 거의 영향을 미치지 않으므로, 분광기 자체는 N_2 으로 충전하지 않았다. 분광 spectrum의 구간은 관심의 대상이 되는 특성 peak들을 포함할 수 있게 결정하였다. 사용된 광원과 detector는 tungsten lamp 와 PbSe detector이다. 광원에 의한 약간의 시료의 온도상승을 제외하고는 실내온도는 25°C 전, 후에서 조절되었다.

제 3 장 결과 및 고찰

3-1 분광기의 전환

기존의 중적외선용 FT-IR을 근적외선용 분광기로 전환하는 작업은 광학부품들을 다루는 과정에서 요구되는 취급상의 문제들(습도, 먼지, 작업자의 숙련도등)과 부품교환 후의 광학 배열의 미세조절(fine optical alignment)을 제외하면, 비교적 단순한 작업으로 근적외선 분광법의 적용을 위한 분광기의 확보는 단순한 부품의 교체로도 가능함을 보였다. 오히려 근적외선 광원은 가시적이어서 광학배열의 조절 시 빛의 진행경로를 직접 확인하며 최적의 분광기 운영조건을 찾을 수 있다는 장점이 있다. 이 같은 장점은 크게 벗어난 diffuse reflectance cell의 광학배열의 조정을 가능하게 하였다. 구입 당시의 해당 광학장비는 그 광학배열이 크게 어긋나 있었으나, 중적외선 광원하에서는 크게 벗어난 광학배열의 상태를 점검하는 것이 거의 불가능했다. 그러나 근적외선 광원을 사용하면서 빛의 진행경로를 확인할 수 있어서 최적배열을 찾기가 용이하였다. 사용한 분광기의 경우 근적외선 지역에서 S/N 비가 약 1/3로 감소하나, 이는 실제의 연구에 별 영향을 주지 않았으며, 좀 더 예민한 검출기를 사용함으로써 S/N 비를 향상시킬 수도 있을 것으로 기대된다.

3-2 공기중의 적외선 흡수물질

중적외선 지역에서 시료의 spectrum을 관찰하는데, 경우에 따라 해석에 큰 어려움을 주는 공기중의 CO₂ 와 H₂O의 흡수대들은 근적외선 spectrum에서는 관찰되지 않았다. 이는 근적외선 분석을 위해서는 상대적으로 훨씬 두꺼운 시료 (중적외선용 시료두께의 수백배 수준)가 사용되기 때문이다. CO₂ 와 H₂O 흡수대들은 많은 경우에 재래의 중적외선 분광 spectrum의 해석시 방해 효과를 가져오므로 정확한 분광해석을 위해서는 N₂으로 분광기를 충전하는 것이 절대적으로 요구된다. 그러나, 근적외선 분광법의 경우 공기중에 포함된 H₂O 와 CO₂는 spectrum에 관찰되기에는 너무나 미미한 양으로 N₂의 충전은 요구되지 않는다. 따라서 관찰된 spectrum들은 모두 N₂ 충전 없이 이루어졌다.

3-3 Near-IR Spectra

이미 기술되었으며 이 장에서 실 예들을 나타낸 바와 같이 근적외선 분석법은 다양한 시료에 대해 적용될 수 있으며, 비교적 작은 분자구조의 차이도 그 분자의 근적외선 spectrum에는 매우 큰 차이로 나타난다. 이는 혼합물의 spectrum으로 부터 해당 구성성분들의 혼합비를 결정할 수 있음을 보인다. 정확한 구성성분들의 함유

비를 결정하기 위해서는 관찰된 혼합물의 spectrum에 대한 각 구성 물질들의 spectrum들을 base set으로 하는 multi-variable fitting이 요구된다. 본 연구에서는 다양한 시료의 근적외선 spectrum을 얻고 가능한 분광학적 해석과 장비운영상의 최적조건을 얻었으며. 차후 계속 연구에서는 PCA 및 PCR 법을 통한 상업화가 가능한 성분 분석용 software의 개발과 토양 및 각종 지질시료에의 적용이 이루어질 것으로 기대된다.

그림 7에 보이는 것은 diene polymer류의 spectrum의 한 예이다. 여러개의 peak들이 중첩(overlap)되어 있으나, 관찰된 peak들에 대한 상세한 분광지정이 없이도 전체 spectrum이 diene polymer의 비교적 작은 구조의 차이도 매우 큰 근적외선 spectrum의 차로 나타난다는 것을 잘 보여준다. 실제의 diene polymer는 그림 7에 표기된 구조들의 복잡하게 섞인 상태로, 그 spectrum은 그림 7에 보이는 세개의 곡선의 특정 조합의 형태로 나타난다. 따라서, 세개의 기본 분광곡선을 기초로 한 다변수 변환법으로 실제 구조적 성분비를 결정할 수 있으며, 이는 ^{13}C -NMR 과 같은 좀 더 복잡하고 많은 시간이 소요되며, 고가의 장비와 별도의 시료조제가 요구되는 종래의 분석법에 비해 훨씬 간편하고 빠른 분석법임을 보인다.

수분함유량의 결정은 곡물류의 평가와 토양분석등에서 매우 유용하게 사용되고 있다. 또한 고분자 물질 중에 포함된 수분은 고분자물질의 물성에 지대한 효과를 준다 (예, modulus, glass transition temperature, dielectric constant). 각종 화학반응액

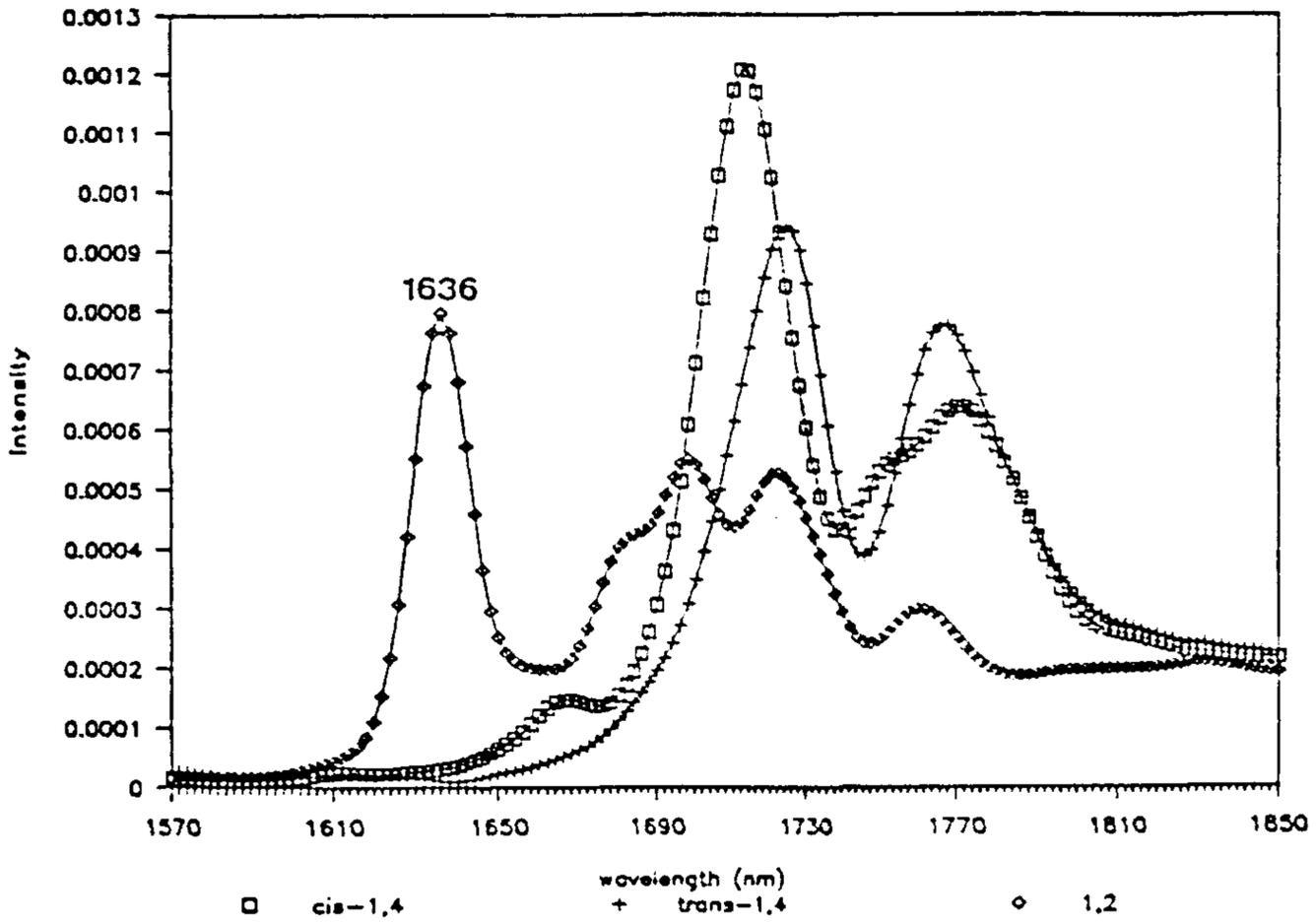


그림 7. Polybutadiene spectra.

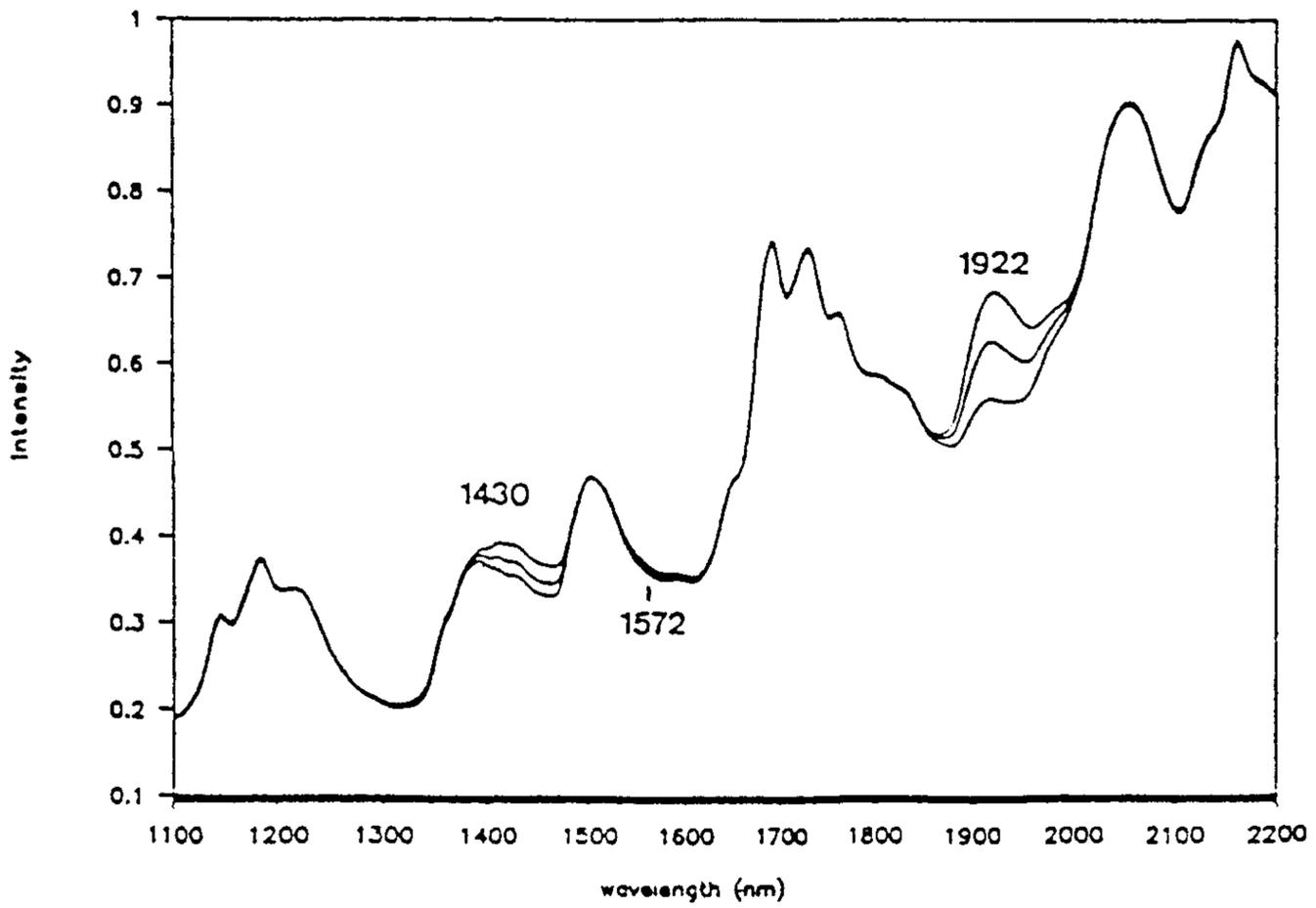


그림 8. Polyurethane spectra.

중의 수분함유량 또한 매우 중요한 공정상의 요소이다. 대체적으로 수분은 근적외선 지역에서 1440 nm (6944 cm^{-1}) 와 1920 nm (5208 cm^{-1})에서 첫번째 overtone 과 combination 흡수대를 보인다. 물론 수분 함유물질과 그 구성조건에 따라 이같은 흡수대의 위치나 흡수효율은 소폭으로 바뀌지만, 대개 그 분광지정을 어렵게 할 정도의 변화는 가져오지 않는다. 그림 8에 보이는 것은 polyurethane에 포함된 수분이 어떻게 spectrum을 바꾸어 놓는가를 보인다. 1430 nm (6993 cm^{-1}) 와 1922 nm (5203 cm^{-1})에서의 spectrum의 변화는 수분함량을 linear relation 형태로 환산할 수 있게 해 준다. 1572 nm (6361 cm^{-1})에 보이는 spectrum의 변화는 N-H 1차 overtone에 의한다.

그림 9는 acetone 과 물 그리고 두 물질의 혼합물의 4500-8000 cm^{-1} 구간에서의 근적외선 spectrum들을 보인다. 기록시 pathlength는 150 μm (acetone, acetone + H_2O 혼합물) 와 430 μm (H_2O) 였다. Acetone spectrum은 C-H 와 C=O stretching들의 overtone들과 combination band등을 보여준다. Acetone(90%) 과 물(10%)의 혼합물의 spectrum은 그 구성성분들의 spectrum을 해당 비로 합쳐놓은 결과와 일치하며, 기본 spectrum들과 물질자체의 흡수효율을 고려하면 혼합물의 spectrum으로 부터 구성성분들의 구성비를 결정하는 것이 가능함을 보인다(약간의 spectrum의 찌그러짐은 흡수율 (absorbance)의 차이에 의한 transmittance scale에서의 일그러짐이 주원인이다).

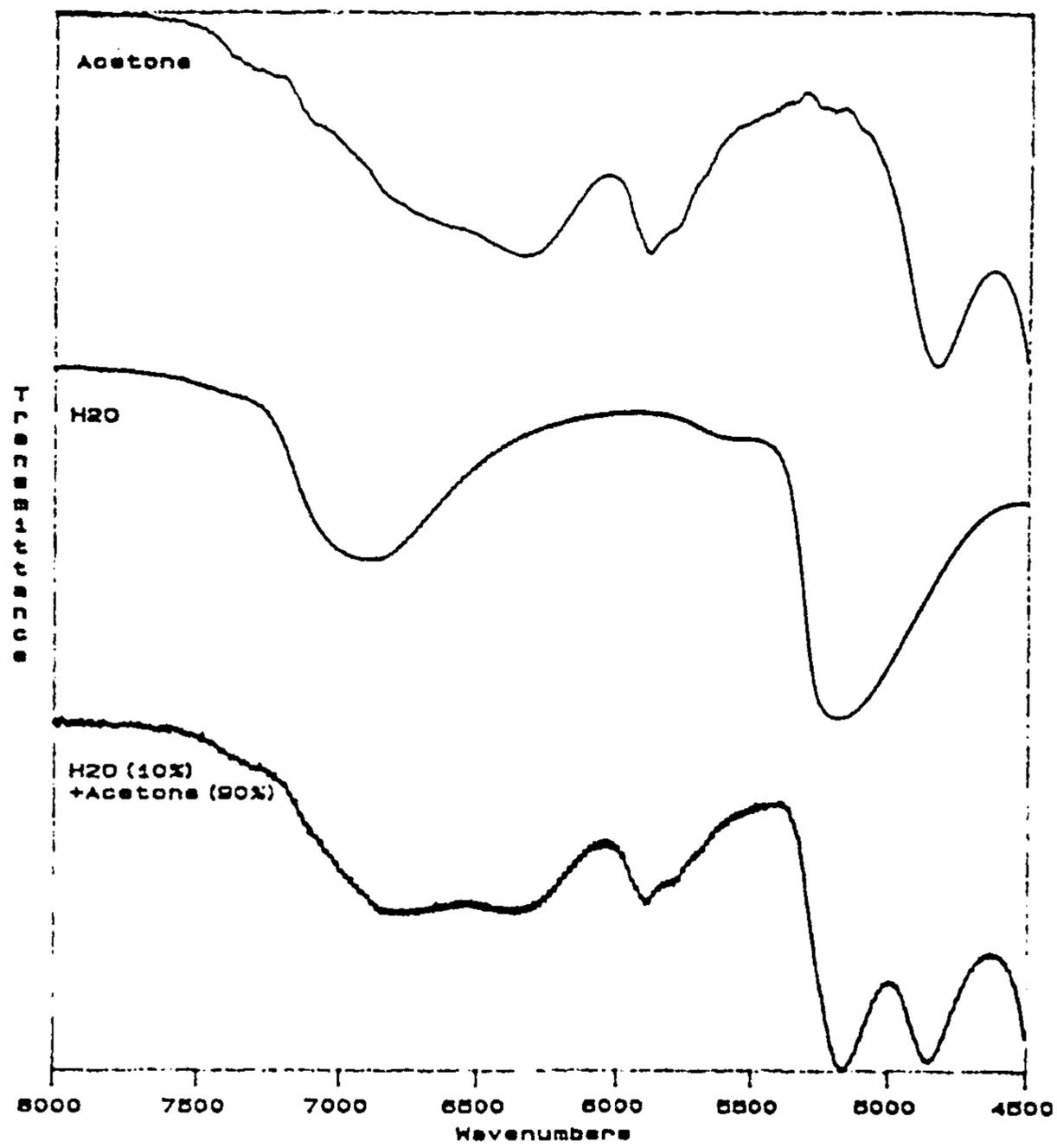


그림 9. Acetone 과 물의 spectra.

그림 10은 diffuse reflectance 법을 사용하여 관찰된 효과적인 수분 흡수 효과를 가진 bentonite 광물의 근적외선 spectrum을 보인다. 유일하게 관찰된 두개의 흡수대들은 모두 흡착된 물의 존재를 보인다(5200 cm^{-1} 과 6360 cm^{-1} 부근의 물의 특성 peak 들이 선명하다). 이 같은 결과의 다른 면은 bentonite 광물내에 H-stretching 이나 C=O stretching을 일으킬 수 있는 구조적 특성이 없다는 사실을 잘 보여주며, 물은 단순히 흡착된 상태로 존재함을 알려준다. 이는 bentonite 자연광으로 부터 granular 형의 다용도의 제품을 생산하기 위해서는 bentonite 중에 화학적 방법을 통해 O-H 작용기를 형성한 후 탈수반응 과정에서 입상화하거나, 특별한 첨가제에 의존하지 않고는 자연광물 자체로 부터는 입상화가 어려울 것임을 예측하게 한다.

그림 11은 polymerization 중의 C-H stretching 1차 overtone (A) 과 2차 overtone(B) spectrum의 변화를 보인다. 6140 cm^{-1} (1629 nm) 와 5920 cm^{-1} (1689 nm)에 위치한 peak들은 ethylene 단량체로 부터 오는 것들로 polymerization이 진행됨에 따라 peak intensity가 감소해 감을 볼 수 있다. 5790 cm^{-1} (1729 nm) 와 5680 cm^{-1} (1761 nm)에 위치한 peak들은 polyethylene $-\text{CH}_2-$ 로 부터 발생한 것들로 시간에 따라 그 intensity가 증가된다. 같은 현상을 2차 overtone으로 부터도 관찰이 가능한데, 그림 10(B)에서 볼 수 있는 바와 같이 8740 cm^{-1} (1144 nm) 와 8970 cm^{-1} (1115 nm)에 위치한 ethylene peak들은 반응시간에 따라 감소하고, 8610 cm^{-1} (1161

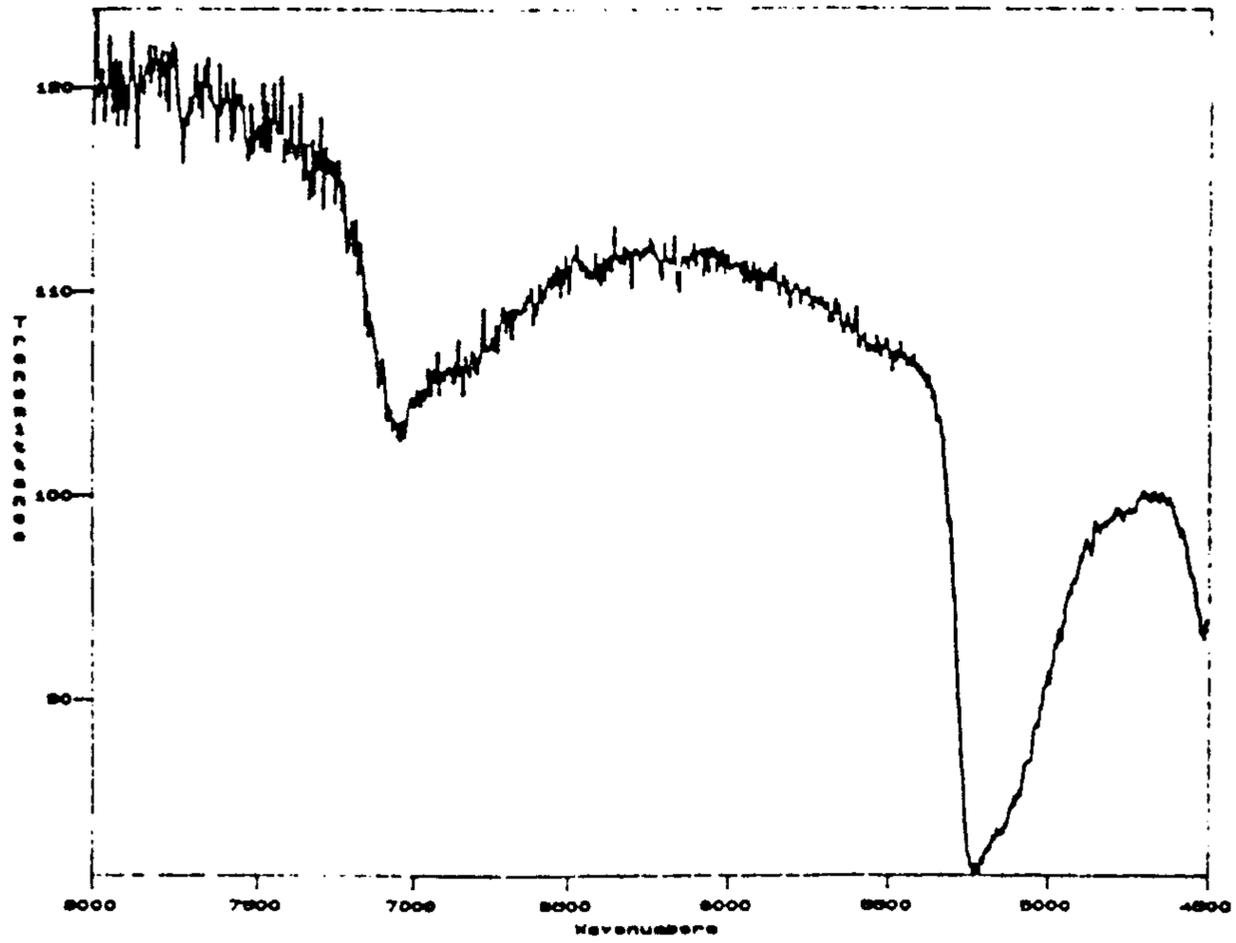


그림 10. Bentonite spectrum

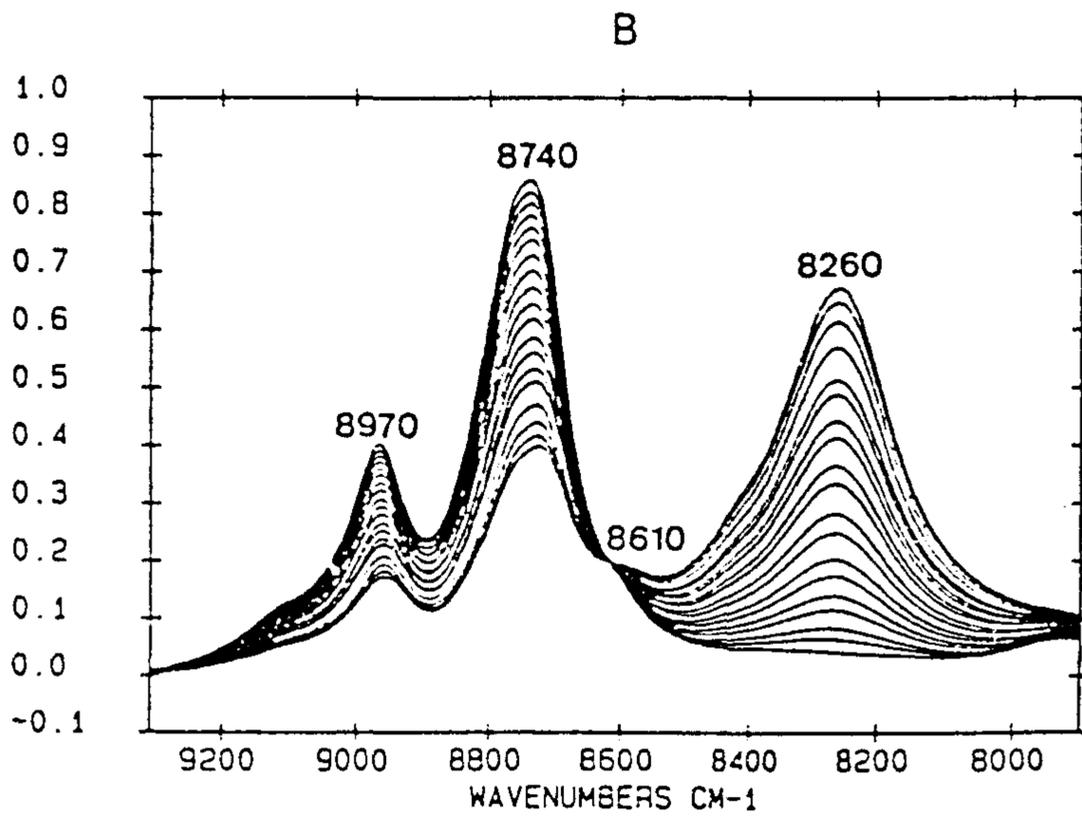
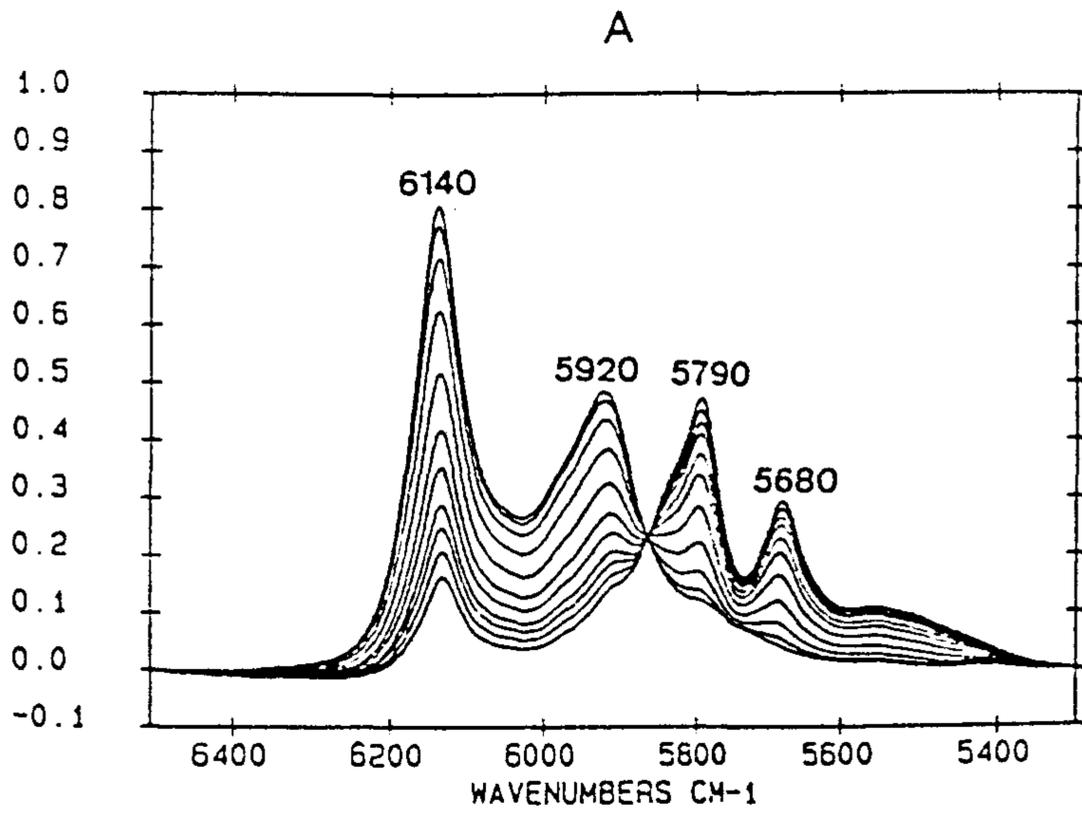


그림 11. Ethylene polymerization 중의 spectrum 의 변화

nm) 지역의 polyethylene -CH₂- stretching overtone은 반응이 진행됨에 따라 그 intensity가 증가한다.

제 4 장 결 론

중적외선 분광기를 근적외선 분광기로 전환하고 전환과정에서의 문제점과 해결점을 검토하였다. 분광기의 전환은 비교적 체계화된 단순과정으로 미세 분광배열의 조정 외에는 특별한 어려움이 없었다. 예상대로 근적외선 지역에서는 공기중에 포함된 H₂O 와 CO₂의 영향은 관찰되지 않았으며, 별도의 시료조제 없이 다양한 시료들의 분광 spectrum들은 관찰되었다. 관찰된 근적외선 spectrum들은 중적외선 지역의 경우와는 달리 분자구조의 작은 변화조차 매우 큰 차이를 보임을 확인했으며, 이는 별도의 분광지정(spectral assignment) 없이 혼합물의 spectrum으로 부터 구성성분들의 조성비를 구할 수 있음을 보인다. Diffuse reflectance cell의 설치와 최적조건 설정을 실시하였으며, 실제 분광 spectrum을 관찰하였다.

이는 매우 간편한 적외선 분광 spectrum의 관찰을 가능하게 하며 시료전처리 및 조제의 부담을 극소화 한다. 차후의 연구에서 혼합물의 spectrum으로 부터 구성물질의 조성비를 구할 수 있는 전산 program의 완성과 토양 및 각종 지질시료에 대한 근적외선 분광법의 적용이 이루어질 것을 기대한다. 아직까지 국내에서의 근적외선 분광법의 이용이 극히 미미한 상태임을 고려할 때, 중적외선 분광기의 근적외선 분광기로의 전환이 가능하다는 사실과, 근적외선

분광법이 다양한 시료에 적용되어 빠르고 정확한 분석기능을 갖는다는 사실을 통해, 전반적인 산업분야에 근적외선법이 속히 보급된다면 여러 분야에서 중요한 기여를 하게 될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. W. F. McClure, *Anal. Chem.* **66**, 43A (1994).
2. W. Herschel, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **90 (XIII)**, 255 - 83 (1800); W. Herschel, *ibid.* **90 (XIV)**, 284 - 92 (1800); W. Herschel, *ibid.* **90 (XV)**, 293 - 331 (1800).
3. C. E. Miller, *Appl. Spectrosc. Rev.* **26**, 277 (1991).
4. G. D. Batten, A. B. Blakeney, M. Glennie-Holmes, R. J. Henry, A. C. McCaffery, P. E. Bacon, and D. P. Heenan, *J. Sci. Food. Agric.* **54**, 191 (1991).
5. S. J. Foulk and B. E. DeSimas II, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342**, 292 (1992).
6. R. DiFoggio, M. Sadhukhan, and M. L. Ranc, *Oil & Gas J.* **May**, 87 (1993).
7. K. A. Bunding Lee, R. W. Chylla, and T. E. Janota, *Appl. Spectrosc.* **47**, 94 (1993).
8. C. E. Miller, *Appl. Spectrosc.* **47**, 222 (1993).
9. E. Ben-Dor and A. Banin, *Appl. Spectrosc.* **44**, 1064 (1990).
10. "AOTF Spectroscopy." Catalog by Brimrose, 5020 Campbell Blvd., Baltimore, MD 21236, 1993.
11. F. E. Barton II, D. S. Himmelsbach, J. H. Duckworth, and

- M. J. Smith, *J. Appl. Spectrosc.* **46**, 420 (1992).
12. E. W. Ciurczak, *Chemtech* **June**, 374 (1992).
13. J. Fabian, H. Nakazumi, and M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **92**, 1197 (1992).
14. I. Ben-Gera, K. H. Norris, *J. Agric. Res.* **18**, 125 (1968);
I. Ben-Gera, K. H. Norris, *J. Food. Sci.* **33**, 64 (1968); W.
L. Butler, K. H. Norris, *Arch. Biochem. Biophys.* **87**, 31
(1960); D. H. Messie, K. H. Norris, *Trans. Am. Soc. Agric.
Eng.* **8**, 598 (1965).
15. D. M. Haaland and E. V. Thomas, *Anal. Chem.* **60**, 1202
(1988); D. M. Haaland, *ibid.* **60**, 1208 (1988).