

DO 센서용 산소전극의 온도보상에 대한 일 방안

이 동희, 최 복길

수원대학교 전기공학과, 공주대학교 전기공학과

A Method on the Temperature Compensation for the Oxygen Electrode for DO Sensor

Dong-Hee Rhie\*, Bok-Gil Choi\*\*

\*Dept. of Electrical Eng., University of Suwon

\*\*Dept. of Electrical Eng., Kongju University

**Abstract** - A method is presented for the design and fabrication of the temperature compensation circuits on the Clark electrodes for measuring the dissolved oxygen(DO) concentration. The discussion includes a method of the sensor interface circuits for the DO sensor. Typical polarograms for the DO probes under test using this sensor circuits are presented. High accuracy over 99 % of the I to V conversion using the proposed circuit is verified. Temperature dependence for the test DO probe is well compensated automatically using the thermistor(2k $\Omega$ , 25 $^{\circ}$ C) in series with correction resistor in the feedback loop of the op-amp circuit in the temperature range of the 0-50 $^{\circ}$ C.

온도에 따라 용액중의 산소용해도가 변화한다. 예를 들어 물 속에서 산소용해도는 25 $^{\circ}$ C에서 대략 2%/ $^{\circ}$ C정도로 변화한다. 온도계수를 3%/ $^{\circ}$ C로 가정하면 산소농도를 계산함에 있어 합성오차는 최악의 경우 5%/ $^{\circ}$ C를 초과할 수도있다. 따라서 주어진 용액의 용존산소분압을 정확하게 측정하기 위해서는 매질을 정밀하게 온도제어( $\pm 0.1^{\circ}$ C이상) 할 필요가 있다.

일반적으로 산소전극의 온도에 대한 감도의존성은 투과막의 확산계수를  $D_m$ , 용해도를  $S_m$ 이라 할때 다음의 Arrhenius 관계식에 의해 계산될 수 있다.

$$S_m = S_m^* \exp(-\Delta H/RT) \quad (1)$$

여기서  $S_m^*$ 은 기준온도에서의 용해도,  $\Delta H$ 는 용액의 열(heat), R은 기체상수, T는 온도(K)이다, 투과막의 투과도  $P_m$ 은 용해도와 확산계수의 곱이므로 헛식은

$$P_m = P_m^* \exp(-E/RT) \quad (2)$$

로 고쳐 쓸 수가 있다. 여기서  $P_m^*$ 은 기준온도에서 투과막 투과도,  $E = \Delta H + E_D$ 로서 이때  $E_D$ 는 확산과정에서의 활성화에너지를 나타낸다.

한편 정상상태에서의 프로브 출력전류는 다음과 같이 주어진다.

$$I_T = NFA \frac{p_o}{d_m} P_m^* \exp(-E/RT) \quad (3)$$

주어진 산소분압  $p_o$  하에서 헛 식은 다음과 같이 고쳐 쓸 수 있다,

$$I_T = A_1 \exp(-A_2/T) \quad (4)$$

여기서,  $A_1 = NFA(P_m^*/d_m)p_o$ ,  $A_2 = E/R$ 이다.

따라서 전류 출력의 대수를 취하여  $T^{-1}$ 에 대해 plot하면 기울기가  $-A_2/R$ 로 주어지는 직선이 주어진다. 식(4)에 의하면 감도는 온도에 따라 증가한다 그 경향은 선형적이 아니라 지수함수적이다. 따라서 온도 변화에 따라 그 전기저항치가 지수함수적으로 변화하는 서미스터를 사용함으로써 산소전극 감도의 온도의존성을 자동적으로 보상할 수 있다.

서미스터 저항  $R_T$ 는 다음 식으로 주어진다.

$$R_T = B_1 \exp(B_2/T) \quad (5)$$

여기서  $B_1$ 과  $B_2$ 는 주어진 서미스터의 정수이다.

서미스터를 통해 산소전극의 출력전류  $I_T$ 를 흘리면 그 단단전압  $V_T$

$$V_T = I_T R_T \quad (6)$$

로 주어진다.

1. 서론

Clark에 의해 혈액 및 세포조직의 산화감시용으로 개발된<sup>(1)</sup> 산소전극은 사용의 간편성, 일회성, 그리고 측정물질을 분리하지 않고 직접 측정할 수 있는 장점 등에 의해 현재 용액중의 용존산소(Dissolved Oxygen:DO) 농도 측정을 통한 수질측정 및 연속공정감시용으로 환경공학에서 중요한 위치를 점하고 있을 뿐만 아니라 기상산소감시용, glucose analyzer 등의 용도로 미생물학, 의학, 화학, 화학공학, 토목공학, 생리학등 실로 광범위한 분야에서 다양하게 활용되고 있는<sup>(2)</sup> 화학양론식이다.

이 산소전극은 Ag를 양극(A)으로 그리고 Pt나 Au를 음극(K)으로 하는 두 금속전극으로 구성되며, 특정 분극전압 인가시 기준전극(A)과 측정전극(K) 간을 흐르는 전류를 검출하여 용존산소분압 즉 용존산소(DO)농도를 측정하는 전류측정형 센서이다.

그러나 국내에서는 DO 센서에 대한 관심이 낮아 최근에 이르러서야 소재측면<sup>(3)</sup> 및 센서회로 측면에서의 연구결과<sup>(4)</sup>가 단편적으로 발표되어 있는 실정이다.

한편 산소전극형 DO 센서는 센서 감도가 온도 변화에 따라 변화할 뿐만 아니라 또한 피측정매질 내의 산소용해도도 온도에 따라 변화하므로 측정시 온도변동에 따라 측정오차가 발생하게 된다.

따라서 본 연구에서는 DO 계측기를 개발하기 위한 방안의 일환으로서 우선 산소전극형 DO 센서의 인터페이스회로를 설계한 후 그 온도의존성을 검토하여 이를 신호처리회로에서 자동적으로 보상할 수 있는 방안을 강구하였다.

2. 산소전극의 온도의존성

일반적으로 산소전극은 온도변화에 따라 측정 감도가 1 $^{\circ}$ C당 1~5% 정도 증가하는 것으로 알려져 있다(5). 따라서 피측정매질의 온도가 정확하게 제어되지 않으면 측정오차가 커진다. 한편 온도계수효과 외에

식 (4)~(6)으로부터 산소분압의 측도(measure)인 전압  $V_T$ 는 다음과 같이 표시된다.

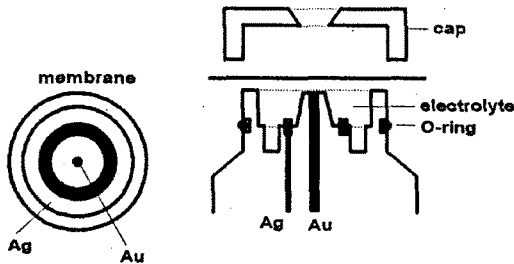
$$V_T = A_1 B_1 \exp(B_2 - A_2) / T \quad (7)$$

여기서  $B_2 = A_2$  라면 측정전압은 T에 무관하게 되며 따라서 프로브 감도의 온도의존성은 완전히 보상될 수 있다.

### 3. 실험결과 및 검토

#### (1) 산소전극

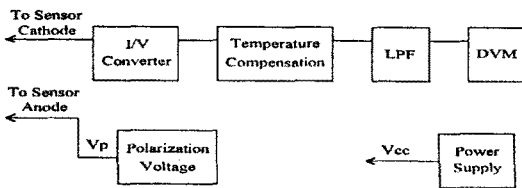
본 연구에서는 Au 음극, Ag 양극 구조의 Clark 전극에 두께 1 mil의 FEP 테프론을 산소투과성 격막으로 사용하고 전해액으로는 반도체 KCl 용액을 이용한 상용 DO 전극을 시험용으로 선택하고 여기에 미소전류 측정회로를 인터페이스시켜 이로부터 DO 농도를 측정할 수 있는 방안을 강구하였다. <그림 1>에 본 실험에서 사용한 시험용 산소전극의 구조를 나타내었다.



<그림 1> 시험용 산소전극의 구조  
<Fig. 1> The Structure of Oxygen Electrode under Test

#### (2) 신호측정회로 설계

<그림 2>에 본 연구에서 고안한 DO 센서회로의 block도를 나타내었다. <그림 2>에 나타낸 바와 같이 본 센서회로는 기본적으로 전류-전압변환회로, LPF(low pass filter)회로, 표시회로, 분극전압발생회로로 구성된다<sup>(6)</sup>. 여기서 온도보상회로는 산소전극의 온도의존성을 보상하기 위하여 후술하는 바와 같이 전류-전압변환회로 후단에 구성하였다.

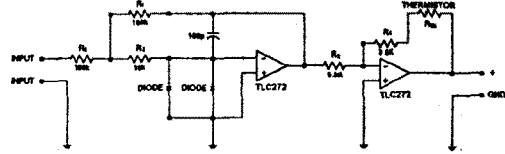


<그림 2> 산소전극형 DO 센서 인터페이스회로 block도  
<Fig. 2> Block Diagram of the Interface Circuit for the Oxygen Electrode Type DO Sensor

산소전극을 통해 흐르는 전류는 수  $\mu A$  정도로 미소하기 때문에 본 연구에서는 전류-전압변환회로를 이용하여 이를 측정하도록 하였으며, <그림 3>에 이를 나타내었다.

전류-전압변환회로는 전력이득을 가진 저항과 같이 동작하여 입력 전류에 비례하는 전압을 출력하며 그 비례상수는  $V_O = -I_i R_i$ 의 관계를 가지는 캐환저항  $R_i$ 이다.

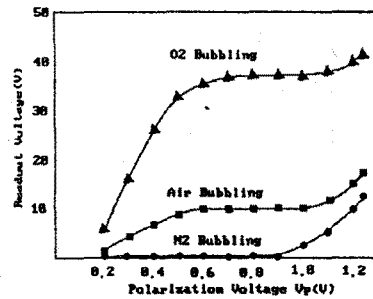
한편 <그림 2>의 block도에서 LPF(low-pass filter) 회로는 회로부품의 입수 용이성을 고려하여 시정수를 동일하게 하고 전압이득을 갖는 캐환증폭기로 구성하였으며, 따라서 이 전압이득을 보상하기 위해



<그림 3> 시험용 DO 센서에 대한 전류-전압 변환회로 및 온도보상회로

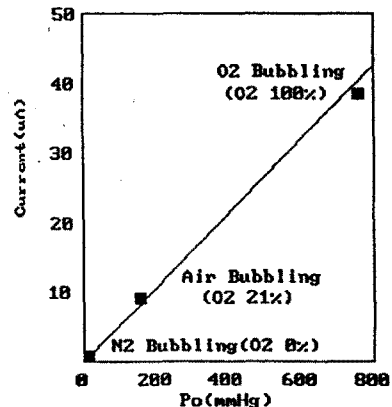
<Fig. 3> The Current-Voltage Conversion Circuit and the Temperature Compensation Circuit for the Test DO Sensor

여 이득보상회로를 설계하여 LPF 회로에 의한 DC 에러를 제거하였다. 산소전극으로부터 입력되는 신호를 센서회로에 의해 지류전압으로 변환한 후 이를 디지털 표시하기 위하여 시중에서 입수가 가능한 LED 표시기와 LED 구동회로가 내장되어 있는 3-1/2 digit 7 segment LED 표시기 전용 A/D 컨버터 ICL7107을 이용하여 DVM 회로를 구성하였다.



<그림 4> 시험용 산소전극형 DO 센서의 폴라로그래프

<Fig. 4> Polarogram of the Oxygen Electrode Type DO Sensor under Test



<그림 5> 시험용 DO 센서의 각 산소분압에 대한 출력전류

<Fig. 5> Output Current vs. Oxygen Partial Pressure for the Test DO Sensor

최종적인 산소센서회로는 이 기본회로를 이용하여 캐환저항  $R_i$ 를 각각 1 M $\Omega$ , 100 k $\Omega$ , 10 k $\Omega$ 으로 한 캐환분리를 구성하여 전류측정범위를 변환시킬 수 있도록 하였다. 또한 각 캐환분리에는 미소전류변환시 잡음성분을 감시시키기 위하여 캐환컨덴서를 달아 주었다.

실험은 시험용 용액을 bubling 과정을 통해 공기(air)포화상태, 산소(O<sub>2</sub>)포화상태, 질소(N<sub>2</sub>)포화상태로 그 상태를 변화시키면서 본 센서 회로에 의한 지시치를 측정하였다. 이 때 분극전압, 즉 센서 바이어스 전압을 0~1.235 V까지 가변시키면서 그 전압-전류특성을 구해 본 결과, <그림 4>에서와 같이 약 0.4~0.8 V 영역에서 평탄한 특성, 즉 plateau 영역이 나타나는 산소전극 특유의 폴라로그래를 얻을 수 있었다. <그림 4>에서 황색은 산소전극에 인가하는 분극전압 V<sub>r</sub>를 나타내고 종축은 센서회로에 의해 1V full-scale의 직류전압으로 변환된 센서 출력전류를 나타낸다. 여기에서는 각 상태에서의 상대적인 용존산소농도를 비교하기 위하여 캐환저항 10kΩ의 캐환분로에 의해 측정된 값으로 표시하였다.

한편 산소전극의 출력전류와 산소분압과의 관계는 분극전압을 0.8 V로 인가한 경우 경험적으로 다음과 같이 주어지며,

$$I_s(\mu A) = 0.1644 + 0.0307 P_o \quad (7)$$

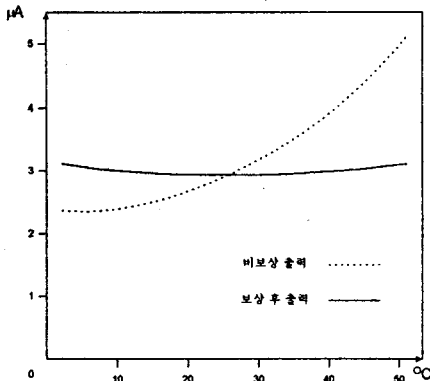
<그림 5>에 이 관계식에 의한 계산식과 <그림 4>의 폴라로그래로부터 구한 각 산소분압에 대한 실측치를 표시하였다.

이상의 실측결과는 시험용 전극(YSI : Type 5739)의 사양에서 주어지는 값과 잘 일치하였으며 이로부터 본 센서회로를 Clark 전극에 인터페이스시켜 DO 농도 측정에 잘 적용할 수 있음을 확인하였다.

### (3) 온도보상회로

전항에서 기술한 바와 같이 감온저항소자인 서미스터를 이용함으로써 원리적으로 산소전극의 온도의존성을 보상할 수 있으며 따라서 본 연구에서는 <그림 3>의 회로 중 전류-전압 변환회로 후단에 서미스터를 캐환회로에 사용한 온도보상회로를 설계하여 센서신호의 온도의존성을 자동적으로 보상하도록 하였다.

이 회로에서 초단의 전압-전류변환회로에 의해 전압으로 변환된 입력신호는 후단의 온도보상회로에 입력된다. 이 온도보상회로는 캐환회로에 피측정매질의 온도변화에 따라 서미스터의 저항이 변화하면 이 저항변화가 캐환회로의 증폭률을 변환시키게 구성하였다. 즉 분위기 온도 25°C에서의 서미스터 저항치(R<sub>TH</sub>)를 기준으로 하여 이 서미스터와 보정용 저항 R<sub>1</sub>를 캐환회로에 구성하여 증폭도 1의 온도보상회로를 설계하였다. 피측정 매질의 온도가 증가하면 센서출력신호가 증가하게 되며 이에 따라 초단의 I-V 변환회로의 출력전압도 증가하게 된다. 그러나 온도보상회로의 캐환회로에 접속된 R<sub>TH</sub>는 온도증가에 따라 그 저항치가 감소하므로 보상회로의 증폭도는 1보다 감소하며 이에 따라 입력신호가 감소된다. 한편 동일한 과정으로 피측정매질의 온도가 감소하면 센서출력신호가 감소하나 보상회로의 증폭도는 1보다 커져 입력신호가 증폭된다.



<그림 6> DO 센서에 대한 온도보상 특성  
<Fig. 8> Temperature Compensation Characteristic for the DO Sensor

이상과 같은 동작을 하는 온도보상회로를 구현하기위해 본 연구에

서는 25°C 2kΩ의 서미스터를 사용하여 Clark 전극 구조의 DO 센서에 대해 그 온도변화에 따른 센서출력신호의 변동을 조사하여 캐환회로의 보정저항 R<sub>3</sub>를 적절히 선정함으로써 산소전극의 온도의존성을 보상할 수 있었다.

이를 위해 우선 서미스터의 온도의존성을 실험실에서 측정하여 온도변화에 따른 서미스터 저항치의 변화를 실측하고, 이로부터 각 온도에 대한 서미스터 저항과 보정저항과의 관계로부터 캐환회로의 전압증폭율을 계산하여 최적의 보정저항치를 구하여 온도보상회로를 구성하였다.

이와 같이 설계한 온도보상회로를 산소전극형 DO 센서에 적용하여 온도변화에 따른 센서 출력신호 실측 결과를 <그림 6>에 나타내었다.

<그림 6>의 실험결과는 산소전극형 DO 센서가 온도의존성을 가짐을 명백히 보여주고 있다. 본 실험결과를 반대로 그래프에 나타내었을 때 거의 직선적인 특성이 얻어졌으며, 이는 온도의존성이 대략적으로 간단한 지수함수적임을 나타낸다.

이와 같은 온도의존성을 가지는 센서 출력신호를 본 온도보상회로에 입력시킨 후 그 출력신호를 실측한 결과 <그림 6>에서 알 수 있는 바와 같이 0~40°C 까지의 범위에 걸쳐 온도에 의한 영향을 거의 완전히 보상할 수 있음을 알 수 있었다.

그림의 결과는 실험실의 대기 분위기하에서 온도를 0~50°C 까지의 범위에 걸쳐 변화시키면서 측정된 예이다.

## 4. 결론

본 연구에서는 Clark 전극형 DO 센서의 온도의존성을 보상하기 위해 센서 인터페이스회로에 온도보상회로를 설계하여 시험용 DO 전극에 대한 폴라로그래 특성을 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 산소전극형 DO 센서의 미소한 출력전류를 검출하여 이를 디지털 표시함으로써 그 전류치를 직독할 수 있는 DO 센서 인터페이스회로 및 표시회로 설계기술을 확보하였다.
- (2) 시험용 DO 센서는 분위기온도에 따라 온도의존성을 나타내었으며 이를 반대로 그래프로 나타내 보면 거의 직선적인 특성이 나타났다. 이로부터 산소전극형 DO 센서는 지수함수적 온도의존성을 가짐을 확인할 수 있었다.
- (3) 산소전극형 DO 센서의 온도의존성을 보상하기 위해 op-amp에 의한 온도보상회로를 설계하였다. 온도보상회로용 op-amp의 캐환회로에 서미스터(2kΩ 25°C)와 직렬로 보정저항(3.5kΩ)을 접속함으로써 센서로부터의 입력신호가 온도변동에 따라 변화하는 효과를 자동적으로 보상할 수 있었다.

## 5.참고문헌

1. L.C. Clark Jr., "Monitor and control of blood and tissue oxygen tension", Trans. Am.Soc.Artifi.Organs, 2, 41-48 (1956)
2. K.Tada, in "Sensor Technology", 113, Maruzen Pub (1991)
3. 김태진, "DO 전극의 정상상태 유동해석", 한국생물공학회지, 12권, 5호, 35-41 (1987)
4. 이동희, "Clark 전극에 의한 질전형 DO 센서 개발에 관한 연구", 한국전기전자재료학회지, 8권, 3호, 1-5 (1995)
5. Y.H.Lee, G.T.Tsao, in "Advances in Biochemical Engineering", Vol.13, 35-86, Springer-Verlag, Berlin (1979).
6. C.D.Ferris, "Design and Fabrication of Polarographic Oxygen Sensor", J.Clinic.Eng., Vol.8, 201-211 (1983)