

다기능 산소전극에 의한 산소투과특성 동시측정

Simultaneous measurement of oxygen permeability by using of multi-functional oxygen electrode

이동희, 정진휘, 유형풍, 김태진
(Dong-Hee Rhie, Jin-Hwee Jung, Hyung Pung Yoo, Tai-Jin Kim)

Abstract

We have fabricated a sensor system for on-line monitoring the oxygen permeability and diffusivity of six different polymer films using the miniaturized 6 cathode(Ag)-single anode(Ag/AgCl) type hexagonal oxygen electrode. This system consists of multiple input front-end electronics, signal conditioning circuit using the embedded microcontroller 80C196KC, PC interface circuit and PC with the OS for microcontroller and the operating program for this system. The digital low-pass filter was programmed and the simulated filter characteristics were enough to eliminate the noise from sensor signal. According to the experimental results, the linearity coefficients of the output voltage to oxygen partial pressure for each sensor electrode of six cathode type oxygen sensor are 0.998, 0.997, 0.998, 0.997, 0.997, 0.997 respectively, and the response times are all within 4 minutes.

Key Words : oxygen permeability, diffusivity, multi-functional oxygen sesor, microcontroller, hexagonal oxygen electrode, digital low-pass filter

1. 서론

최근 생체공학 연구의 일환으로 생체가 가진 우수한 감각기관 및 화학물질 식별 능력을 적극적으로 모의하거나 경우에 따라서는 생물을 직접 이용하는 센서 즉 바이오센서의 개발을 위한 노력이 활발히 진행되고 있다(1,2).

한편 바이오센서용 트랜스듀서로는 생체성분이 전기신호를 발생시키는 과정에 직접 관여하는 직접변환형과 식별과정과 전기신호로의 변환과정을 분리시킨 간접변환형이 있다(3). 이 중 직접변환형은 생체성분이 전기신호의 발생과정에 직접 관여하므로 일반적으로 방해 성분의 영향을 받기 쉬운 문제점이

있다. 이에 비해 간접변환형은 식별과정과 변환과정이 분리되어 있으므로 그 특성을 살려 현재 각종 검지 방식에 대한 연구가 활발히 추진되고 있다. 이 간접변환형 센서로서는 구조상 이온전극형과 갈바니 전지형이 있으며 어느 경우나 센서 셀(cell)의 외기와 접한 부위에 가스투과막을 설치하여 이 가스투과막과 센서 셀 간에 적당한 전해액을 주입한 구조로 되어 있다. 그 중 갈바니전지형센서는 전지를 단락시켜 그 전류출력을 계측하는 구조로서 Clark형 산소전극이 대표적이며(4,5), 여기에 가스투과막을 적절히 선택하면 글루코스, 콜레스테롤 등 다양한 생체 성분을 검출할 수 있다(6).

본 연구에서는 바이오센서로의 응용을 위해 개발한 다음극-단양극구조의 산소전극에 있어서 각 음극에 피복된 산소투과막의 산소투과특성을 저잡음화 계측회로에 의해 동시에 측정하고 평가하는 방법을 제시하고자 한다.

* 수원대학교 전기전자공학부
(경기도 화성군 봉담면 와우리 산 2-2,
Fax: 0331-220-2494
E-mail : dhrhie@mail.suwon.ac.kr)

2. 센서 시스템 제작

2.1 다기능 산소전극 제작

그림 1에 다중 생체성분 측정용으로 개발된 6음극-단양극형 산소전극의 구조를 나타내고 있다. 각 음극 전극의 크기는 직경이 6mm이고 Ag 선을 PVC 몸체에 충전물을 사용하여 고정하였다. 고정된 음극은 사포로 연마한 후 실험에 사용하였다. 한편 Ag/AgCl 양극은 0.5mm Ag 선을 코일 형태로 감은 후 엮다리로 분리한 500ml의 H형의 셀(cell) 한 쪽에 설치하고 다른 쪽에는 4cm²의 Ag판을 설치한 후 약 10분간 20mA/cm²의 전류를 흘려 사포로 매끄럽게 연마한 후 코팅하였다. 전극의 내부 전해질로는 1M KCl을 사용하였으며, 고분자 막의 부착은 전극의 앞부분에 홈을 내어 막을 덮고 O-ring으로 고정하였다.

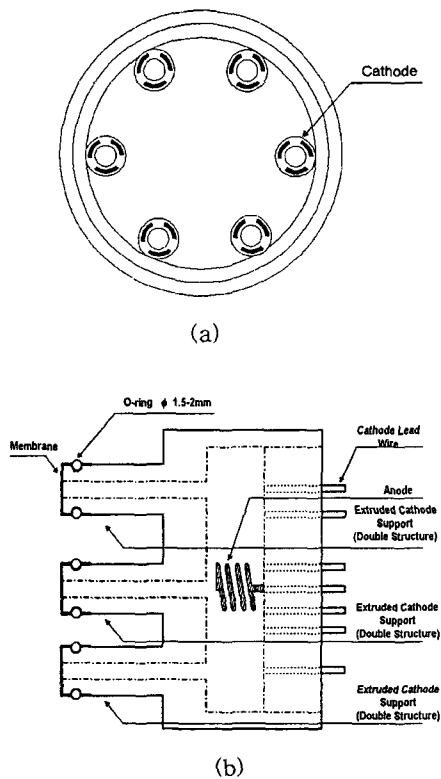


그림 1 다중성분 측정용 6음극-단양극형 산소전극. (a) 정면도, (b) 측면도

2.2 다중입력 계측시스템

본 연구에서는 마이크로 프로세서와 주변회로 부품이 함께 집적된 마이크로 컨트롤러(80C196KC)를 이용하여, PC와 인터페이스시켜 PC 상에서 측정에 관련된 모든 작업을 수행할 수 있는 다음극형 산소전극 전용 계측시스템(7)을 개발하여 실험에 이용하였다.

본 시스템은 기본적으로 다음극형 센서소자에서 출력되는 아날로그 신호를 디지털 처리할 수 있는 신호 레벨로 변환시키는 다채널 센서회로와 이를 통해 입력된 아날로그 신호를 디지털 처리함과 동시에 PC와 인터페이스시키는 PC 인터페이스회로로 구성되어 있다.

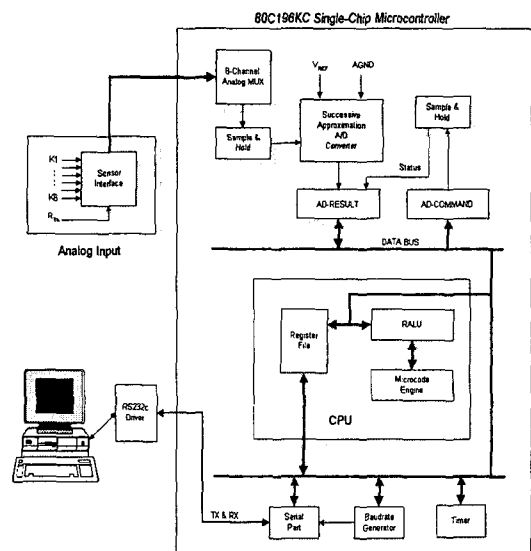


그림 2. 다기능 산소센서 계측시스템 구성도

2.3 디지털 저역필터

Low Pass 필터의 전달함수는 다음 식과 같이 표현된다.

$$T(s) = \frac{a_0}{s + \omega_0}$$

본 연구에서는 오픈루프게인(open loop gain) a_0

와 차단주파수(cutoff frequency) w_0 의 값으로, 입력되는 기본 신호의 주파수와 노이즈의 주파수를 감안하여 약 10Hz이상의 신호들은 필터링 되도록 선정하였다.

상기 디지털 필터의 동작특성을 평가하기 위해 C language로 작성한 프로그램을 이용하여 저역통과필터의 전달함수를 정의한 후, 입력으로 노이즈 발생 함수에 의해 발생시킨 랜덤 노이즈를 정현파 및 톱니파 그리고 직류신호에 중첩시킨 후 필터에 인가하여 그 출력신호를 관측하였다.

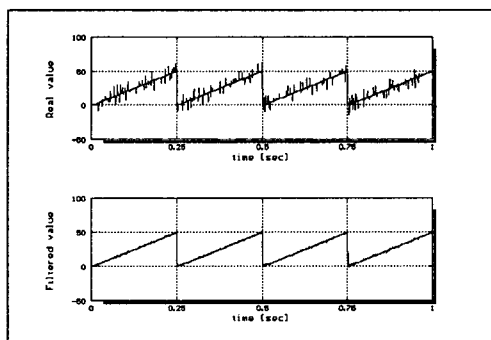


그림 3. 톱니파에 중첩된 노이즈의 필터링 특성

정현파 및 톱니파 그리고 직류값에 노이즈를 중첩시켜 이를 필터링한 결과 모두 다 노이즈를 충실히 제거하고 기본파 성분만을 출력함을 알 수 있었으며, 그림 3에 톱니파의 경우에 대한 1예를 나타내었다.

3. 실험 및 결과

3.1 산소분압 측정

기존의 가스투과막 성능 평가법은 단일 전극을 사용하여 피시험막을 교체하는 방법을 이용하고 있다. 그러나 이와 같은 방법으로는 전극 자체의 수명이 단축될 뿐만 아니라 동일한 실험 환경을 유지하기에 어려움이 있어 실험결과의 재현성에 문제가 있다.

본 연구에서는 6음극형 산소전극을 이용하여 동일한 테프론(FEP: Dupont 25um)막에 대해 0에서 21%까지의 5단계의 용존 산소분압 조건하에서 그 출력 특성을 연속 모니터링하여 가스투과막의 성능을 평가하는 방법을 제시하였다. 반응 시간은 정상상태가

유지되는 약 3-5분 사이로 정하고, 실험 결과에 따라 조절하였다.

시험 온도는 용액순환기와 항온조를 이용하여 25°C 조건을 유지하였으며, 산소분압은 0, 4.2, 8.4, 12.6, 16.8 및 21%로 조절하였다.

그림 4에 5단계의 산소분압 조건하에서 본 연구에서의 계측회로를 이용하여 측정된 개별 음극의 출력치를 표시하고 있다. 이로부터 동일한 가스투과막을 사용한 경우 6음극의 개별 전극마다 편차가 생길 수 있었다.

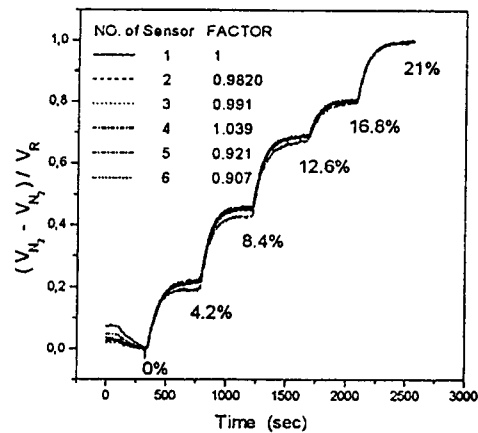


그림 4. 산소 분압을 파라미터로 한 6음극형 산소전극의 테프론 투과막에 대한 표준화곡선

이와 같은 편차는 다음극-단양극형의 산소전극 제작시 제조 공정 중의 불균일성에 기인하는 것으로서 각 음극의 출력 오차를 나타내는 것이다. 따라서 상이한 재질의 산소투과막에 대한 특성을 동시에 평가하기 위해서는 이와 같은 개별 음극에서의 편차를 교정해야 할 필요가 있으며, 이를 위해 본 연구에서는 6개의 음극 중 포화 공기 조건에서 최대 출력을 나타내는 한 전극을 기준으로 하여 동일한 조건에서의 다른 음극 출력을 비교하여 교정계수를 구하였으며 그림 4에 이를 표시하였다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$C_f = \frac{[V - V(N_2)]_N}{[V - V(N_2)]_{\max}}$$

여기서 N은 6음극 각 전극의 번호를 나타내며, max는 최대전압을 나타내는 측정 전극의 번호이다. 전체 데이터에서 $V(N_2)$ 를 빼준 것은 초기의 N_2

100% 조건에서는 background 전압이 출력되기 때문이다. 따라서 각 전극의 초기값을 같게 하여 전극별 교정계수를 구하기 위하여 출력값으로부터 이 값을 상쇄시켰다. 이와 같이 하여 각 전극마다 구한 교정계수 값을 전극 출력값으로 나누어 줌으로써 각 전극의 제조 상이성에 따른 편차를 보정한 출력값을 얻을 수 있었다.

이 실험 결과에 의하면 5번 음극의 경우에는 실험 조건에 따라 교정곡선으로부터의 편차가 다소 나타남을 알 수 있었다.

3.2 산소투과막 특성 측정

한편 그림 5에는 상이한 재질의 산소투과막에 대해 6음극형 산소전극과 본 연구를 통해 개발한 계측 회로에 의해 측정된 결과에 대해 전술한 교정계수를 적용하여 그 출력특성을 도시하고 있다. 본 실험에서 사용한 고분자막은 기존 용존산소센서용 산소 투과막으로 상용화되어 있는 Dupont사의 25um 두께의 FEP(Fluorinated Ethylene Propylene)를 비롯하여 (주)서통의 BOPP(biaxially oriented polypropylene), CPP(cast polypropylene), Nitofron사의 PTFE (Polytetrafluorethylene) 등이었으며, BOPP와 CPP는 각기 상이한 두께의 시료를 준비하여 비교 측정하였다.

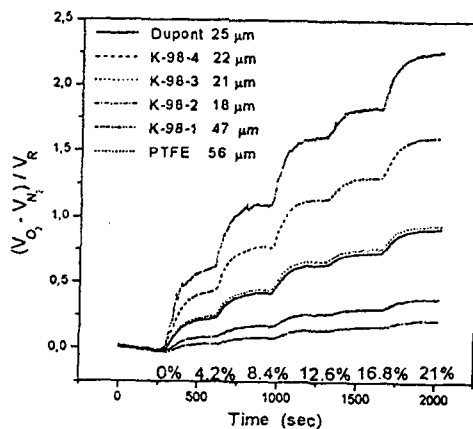


그림 5. 산소분압을 파라미터로 한 6종의 상이한 산소투과막의 산소투과특성

이로부터 상이한 재질의 산소투과막에 대한 산소 투과특성을 동시에 평가할 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 다기능 산소센서로부터의 다중 출력을 입력받아 이를 PC 상에서 신호처리 및 표시를 할 수 있는 소형화된 계측시스템을 마이크로 컨트롤러 80C196KC에 의해 구성하였다.
- (2) 디지털 저역통과필터를 구성하여 다음극-단양극형 용존산소센서 계측회로의 저잡음화를 도모하였다. 이 필터의 특성은 시뮬레이션과 실험을 통해 차단주파수 이상의 잡음신호를 정확히 필터링함을 확인하였다.
- (3) 6음극형 산소전극의 개별 음극은 제조 공정 중의 불균일에 의해 출력에 편차가 발생하였으며, 이 출력 편차는 교정계수를 이용하여 교정할 수 있음을 확인하였다.
- (4) 개별 음극의 산소투과특성에 대해 교정계수를 이용하여 상이한 산소 투과막에 대한 재현성있는 동시 평가가 가능함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 96년 특정연구(과제번호 96-0502-05-01-3)의 일부 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1]. T. Moriizumi, et al., Oyo Buturi(in Japanese), 54, 98 (1985)
- [2]. K. Tada, ed., Sensor Technology(in Japanese), Maruzen (1991)
- [3]. K.Takahashi, M. Konagai, ed., Sensor Electronics(in Japanese), Kodansha (1984)
- [4]. L.C. Clark, C. Lyons, Ann. N.Y. Acad. Sci., 102, 29 (1962)
- [5]. 김태진, 한국생물공학회지, 4, 150 (1989)
- [6]. T.Seyama, ed., Chemical Sensor Technology(in Japanese), Vol.1, Kodansha (1988)
- [7]. 박귀태, 이상락, 80C196KC, 대영사 (1994)