

## FPGA를 이용한 네모파 전압전류법의 계측시간 분석

이 재 춘\*

### *Determination of measuring time for decision of heavy metal ion concentration in Square Wave Voltammetry with FPGA*

Lee Jaechoon

#### 〈Abstract〉

In this research, to analyze the concentration of heavy metal ions in water, we tried to find the measuring time at which the faradaic electric currents flowing by the pure oxidation-reduction reaction from the pushing up mercury electrode of the stripping scan square wave voltammetry(SV+SWV) methods system becomes larger than the capacitance electric current. In order to do this, a method for analyzing signals using FPGA has been designed and we conducted 120 experiments using it. As a result, when the frequency of the square wave is 40Hz, The valid potential-current signal was measured from 96.6667% to 96.7155% of the end of the pulse of the forward and reverse, and the optimal signal was measured at 96.6667%. In addition, the experiment was carried out 40 times by changing the pulse height of the square wave from 10Mv to 40Mv. As a result, at a size smaller than 40Mv, there is little change in the magnitude of the potential-current, and an invalid signal was generated when it is out of this size.

Key Words : FPGA, Polarography, Voltammetry, Heavy Metal Ion, Mercury Electrode

### I. 서론

수질환경의 중금속을 분석하는 폴라로그래피(Polarography)는 시료의 전처리가 비교적 간단하고, 분석시간이 짧으며, 별도의 분석 전문가가 필요 없을 뿐 아니라 사용이 편리하고 비교적 저렴하게 구현할 수 있기 때문에 많이 사용하고 있다. 폴라로그래피는 기본적으로 전기화학적인 산화환원반응에

서 일어나는 극미세 전압과 전류를 측정하고, 이를 표준시료 값과 비교하여, 수질에 포함된 기준 전압대의 이온을 판단하고, 이때 측정된 전류의 크기로 농도를 결정하는 것이다. 이때 전기적으로 계측되는 전압-전류 신호는 -1,500mV에서 +400mV 범위 내에서 수십 nA의 변화까지 계측하여야 한다. 그러므로 신호를 증폭하거나 리플을 제거하여, 효과적으로 농도를 결정하는 여러 방법이 제시되고 있으며[1], 또한 이를 위하여 DP(DC Polarography), NPP(Normal

\* 서일대학교 컴퓨터응용과 부교수

Pulse Polarography), DPP(Differential Pulse Polarography), SWV(Square Wave Voltammetry), SV(Stripping Voltammetry)등의 많은 방법이 이용되고 있으며, 이들을 혼합하여 이용하기도 한다[2]. 그러나 근본적으로 좋은 방법은 가능한 큰 전류량을 확보하는 것이다.

전기화학적으로 전압과 산화-환원종간의 관계는 네른스트 식(Nernst equation)인 식(1)로 표현되고 표준상태(1기압 25℃)에서는 식(2)로 단순화 된다.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1)$$

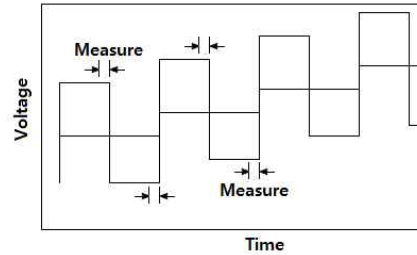
$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{Ox}{Red} \quad (2)$$

여기서 Ox는 산화체, Red는 환원체를 나타내고 E는 전극전위, E<sup>0</sup>은 표준전극전위, R은 기체상수, T는 절대온도, n은 이온의 원자가, a는 산화 환원체의 활성도, F는 패러데이상수이다.

따라서 작업전극에 가해주는 전압을 변화시키면 용액 중에 존재하는 산화종과 환원종간의 비율인 농도비가 변한다. 이는 전자의 이동에 의한 것으로 전자의 이동정도는 전류의 측정으로 알 수 있다[2].

본 연구에서는 석출시간을 갖는 SV 기법에 더하여 벗김주사에 네모파를 사용하여 전압전류법(SWV) 방식으로 전압-전류를 측정하였다. 이때 공급되는 네모파는 forward pulse 및 reverse pulse가 교차하게 되어 큰 전하(capacitive)전류가 발생하게 되고, 동시에 순수한 산화-환원 반응에 의하여 발생하는 패러디(faradaic) 전류가 발생한다. 그러므로 패러디 전류가 전하 전류보다 커지는 경우의 전류만 전극에서 측정하기 위해서는 <그림 1>과 같이 공급하는 펄스의 forward pulse 및 reverse pulse 끝에서 측정하여야 된다[2]. 그러나 네모파를 생성하는 과정에서 잡음과 AD변환시간 등이 발생하여 측정시점에 따라 측정하는 전류의 크기가 다르게 되고, 공급되는

펄스의 크기에 따라 전류파형의 모양도 다르게 된다. 이에 따라 최적의 펄스크기와 측정위치를 찾아야 할 필요가 있다.



<그림 1> 네모파 전압전류법에 사용되는 전위파형

일반적으로 폴라로그래피의 작업전극은 분극이 용이하도록 그 부피를 되도록 작게 만드는 미소전극이다. 전압 전류법에 사용되는 작업전극은 매우 다양하며, 가장 많이 사용되는 작업전극 물질은 금, 백금, 탄소, 수은 등이며, 본 연구에서는 전위측정범위가 넓은 수은을 사용하였다. 수은을 전극으로 사용할 때는 일반적으로 적하수은전극(dropping mercury electrode)을 사용한다. 그러나 적하수은전극은 수은의 소비가 많고 극대현상 등의 문제점을 갖고 있으며[3], 전압전류를 측정하는 시간을 결정하기가 매우 힘들기 때문에 여러 번 시행하여 그 평균으로 측정값을 결정하는 등의 문제점이 있다[4]. 이와 같이 적하수은전극 시스템에서는, 문제점만 지적하고 최적의 전압-전류 측정지점을 찾는 시도는 보이지 않는다. 본 연구에는 국내에서 발명특허를 받은 적상수은전극(pushing up mercury electrode)과 본인이 발명특허를 받은 미량원소측정시스템을 사용하였다[5, 6]. 적상수은전극은 모세관현상, 자유낙하 등의 현상으로 불안정하게 수은을 매달고 있지 않고, 원하는 양(표면적)을 원하는 시간만큼 붙들고 있기 때문에, 파형을 원하는 모양으로 만들어 공급하고 전압-전류 파형의 원하는 위치에서 최적의 계측시간을 결정할

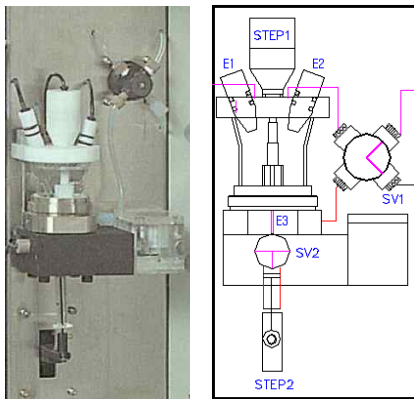
수 있다.

FPGA 또는 CPLD는 네모파 펄스를 만들어 필요한 모양으로 전원을 공급하고 파형의 필요한 위치(시간)에서 전압-전류를 계측하기 위한 최적의 신호를 만들 수 있다. 본 연구에서는 많이 사용하고 상대적으로 가격이 저렴한 Xilinx Spartan3 계열의 FPGA를 사용하여 시스템을 구성하였다[7-9]. 또한 이 기법을 본인이 개발한 미량원소측정시스템에 장착하여 중금속이온농도 측정기의 성능을 향상시키고 기능을 다양화시킬 수 있음을 입증한다.

## II. 실험

### 2.1 실험장치의 구성

<그림 2>는 실험을 위하여 시작품으로 제작한 적상수은전극과 주변 전극 및 캐필러리를 갖고 있는 반응셀(전해용기: electrolytic cell)과 주변장치의 실체사진과 도형이다.



<그림 2> 적상수은전극을 갖는 반응셀과 주변장치

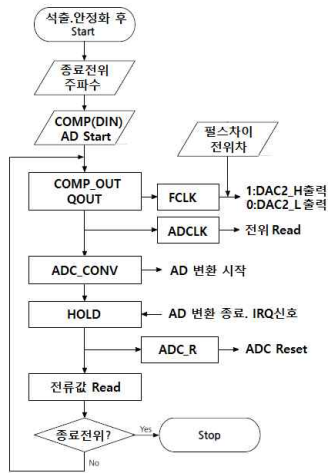
반응셀은 폴라로그래피 분석을 행하는 전기화학 적용기로 20ml부피의 시료 용액 속에 3개의 전극이

들어 있는 모양으로, 석영과 테프론 재질의 비이커 모양으로 만들었다. 전극은 기준전극(reference electrode), 보조전극(auxiliary electrode), 작업전극(working electrode)으로 되어 있으며, E1 기준전극은 작업전극의 전위를 재는데 사용하는 전극으로, 작업전극과 비교하여 용액의 조성에 감응하지 않고 안정한 전위를 유지하며 분석 중에 분극되지 않는 전극이다. 본 연구에서는 Ag/AgCl(sat. 3M KCl) 전극을 사용하였다. 또 기준전극에서 용액으로 불순물이 스며나 시료와 오염되는 것을 막기 위해 초미세 다공성막으로 격리된다. E2 보조전극은 단순히 용액을 통해 전원에서 작업전극까지 전류가 흐르게 하는 역할을 한다. 일반적으로 많이 사용하는 화학적으로 비활성이면서 전도성이 있는 백금선을 사용하였다. E3 작업전극은 서론에서 설명한 바와 같이 본 연구에서 주요한 구성품으로, 적상수은전극을 사용하였다. 수은은 hamilton Gastight® 1700/1000 series 100  $\mu$ l 시린지를 정밀 스테핑모터(<그림 2>의 Step2)로 제어하여 공급하였다. <그림 2>의 Step1은 용액을 저어주는 캐필러리이다.

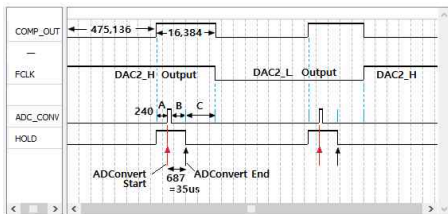
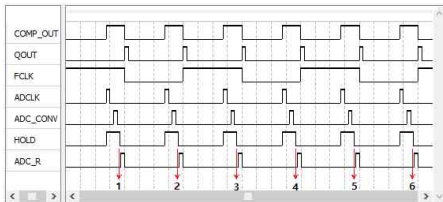
본 실험장치의 산화 환원 전압범위는 -1,500mV에서 +400mV이고 전류는 10nA에서 30,000nA까지 측정할 수 있게 구성하였다.

### 2.2 FPGA를 이용한 신호설계

<그림 3>은 폴라로그래피의 반응셀에 전원을 공급하고 전압-전류를 계측하기 위하여 FPGA에서 만드는 신호의 역할과 만들어지는 순서를 설명하는 신호흐름도이고, <그림 4>는 타이밍도이다.



<그림 3> FPGA 내부의 신호흐름



<그림 4> FPGA에서 만들어지는 신호의 타이밍도 (아래:부분확대)

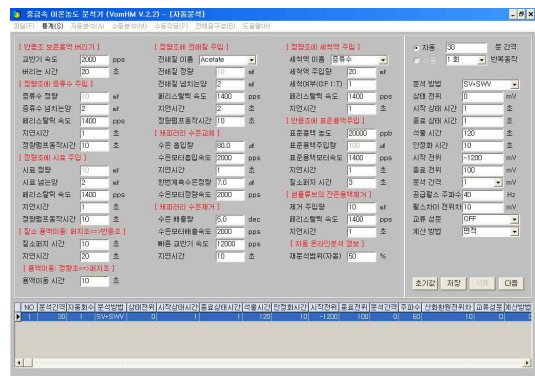
FPGA에서는 석출(30~120초) 후 안정화시간(1~30 초)을 거치고, COMP\_OUT와 QOUT 신호가 만들어지며 이들 신호는 주파수와 COMP(DIN: 펄스폭의 Duty를 결정) 입력 값으로 만들어진다. COMP\_OUT는 전압-전류 계측 가능시간(High)을 결정하며, QOUT는 FCLK를 만들고 FCLK는 DAC소자를 거쳐

서 <그림 1>과 같은 네모파를 만든다. 이때 입력받은 펄스차이 전위값 크기의 전위를 공급한다. COMP\_OUT는 AD\_Start 입력값(<그림 4>에서 240)에 의하여 ADC\_CONV 신호를 만든다. ADC\_CONV는 HOLD 범위 내에서 전압-전류를 계측한다. 그림에서 COMP\_OUT의 High 구간이 꽤러디 전류가 전하 전류보다 커지는 구간인데, DAC 소자 등의 변환잡음 때문에 실제 측정구간은 "C"구간을 제외한 HOLD 부분이다.

<그림 4>에서 번호로 나타낸 각 지점 전압은, 분석간격을 1mV로 펄스차이 전위차를 10mV로 지정하였을 경우에 다음과 같다. 지점1:-1000+10=-990mV, 지점2:-1000-10=-1010mV, 지점3:-1000+1+10=-989mV, 지점4:-1000+1-10=-1009mV, 지점5:-1000+2+10=-988mV, 지점6:-1000+2-10=-1008mV, <그림 4>의 아래는 위 그림의 앞부분을 확대한 것으로, 숫자는 39.3216 MHz 클럭을 사용하고 입력 주파수를 40Hz로 하였을 때 각 신호의 클럭 개수(시간)이다.

### 2.3 실험 방법

분석조건은 <그림 5>와 같이 하였으며, 검출대상 중금속은 Zn, Cd, Pb 이다.



<그림 5> 분석조건

<그림 4>에서와 같이 ADC 소자의 변환완료시간 (IRQ 발생)이 35us 이므로 AD\_Start를 240으로 가정 (선 실험에 의하여 찾은 값)하여 글럭을 -30부터 300 까지 30개씩 변화해가며 12회(매회 마다 10회 자동 반복) 반복 실험하였다. 또한 AD\_Start를 240위치에서 펄스차이 전위값을 10mV에서 40mV까지 10mV씩 변화해가며 4회(매회 마다 10회 자동반복) 반복 실험하였다.

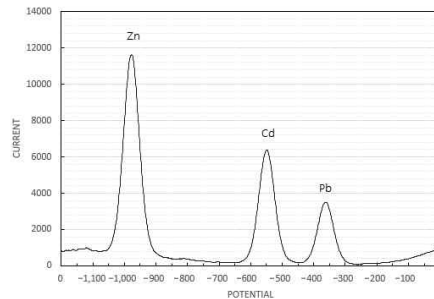
### III. 결과 및 고찰

표 1은 AD\_Start 위치를 변화하면서 측정된 전압-전류(량)이다. 전류량이란 농도계산을 위한 봉우리의 면적이다. 표 1에서와 같이 전압-전류 측정위치는 240보다 큰 위치에서 피크전류가 더 크나 농도를 계산하는 전류량이 적으며 난조를 보이므로, 측정 위치 0부터 240 사이가 정상으로 나타났으며 240이 최적의 위치를 나타내었다.

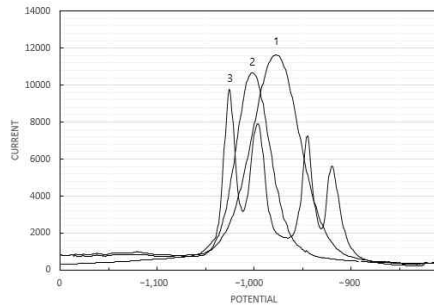
<표 1> 측정위치에 따른 전압-전류(량)

위치 (클럭개수)	피크전위 (mV)	피크전류 (nA)	전류량 (면적)
300	- 975	13.231	176.683
270	- 975	12.125	196.849
240	- 976	11.611	206.890
210	- 979	11.342	195.876
180	- 980	10.857	193.453
150	- 983	10.642	189.457
120	- 984	9.880	185.275
90	- 985	9.462	180.736
60	- 992	8.856	177.780
30	- 995	8.325	176.740
0	- 998	8.029	165.436
-30	- 1,028	4.262	의미없음

<그림 6>은 펄스차이 전위값을 10mV로 하였을 경우에 240위치에서 측정된 Zn, Cd, Pb의 전압-전류 그래프이고, <그림 7>은 240위치와 0위치 및 -30위치에서 Zn, Cd, Pb의 전압-전류를 측정하여 Zn 부분만 확대하여 비교한 그래프이다.



<그림 6> 240위치에서 검출한 Zn, Cd, Pb 전압-전류

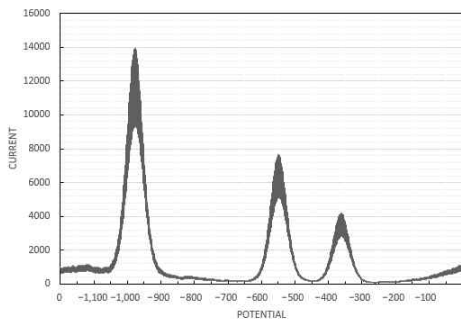


<그림 7> (1)240, (2)0, (3)-30 위치에서 검출한 Zn 전압-전류

<표 2>는 AD\_Start 위치를 240위치에서 펄스차이 전위를 10mV에서 40mV까지 변화하며 측정된 전압-전류(량)이고, <그림 8>은 펄스차이 전위값을 40mV로 하였을 경우에 240위치에서 측정된 Zn, Cd, Pb의 전압-전류 그래프이다.

<표 2> 펄스차이 전위값 변화에 따른 전압-전류(량)

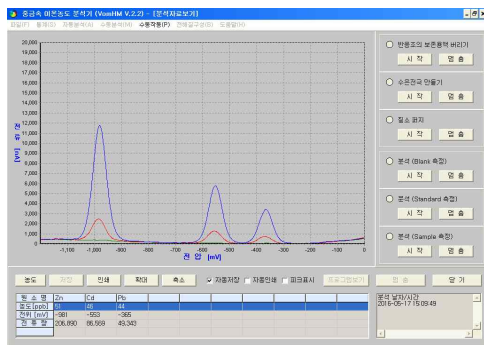
펄스차이전위 (mV)	피크전위 (mV)	피크전류 (nA)	전류량 (변적)
10	- 975	11.611	206.890
20	- 976	11.953	210.776
30	- 975	11.835	209.231
40	- 976	측정불가	측정불가



<그림 8> 240위치에서 검출한 Zn, Cd, Pb 전압-전류 (펄스차이전위=40mV)

<표 2>에서와 같이 펄스차이 전위는 10mV에서 30mV까지 거의 비슷한 결과를 보여주며, 40mV이상에서 비정상적인 산화환원 그래프를 나타내었다.

<그림 9>는 펄스차이 전위값을 10mV로 하였을 경우에 240위치에서 측정된 Zn, Cd, Pb의 농도측정 실제 화면이다. 봉우리는 위에서부터 순서대로 샘플, 표준용액, 버퍼의 측정 그래프이다.



<그림 9> 240위치에서 검출한 Zn, Cd, Pb의 농도측정 실제 화면

## V. 결론

본 연구에서는 수질의 중금속을 분석하기 위하여, 벗김주사 네모파 전압전류법 방식을 사용하는 시스템의 적상수은전극에서, 순수한 산화-환원 반응에 의하여 흐르는 패러디 전류가 전하전류보다 커지는 지점(측정시간)을 찾고자하였다. 이를 위하여 FPGA를 이용하여 신호를 분석하는 방법을 설계하였으며, 이를 이용하여 120회의 실험을 하였다. 그 결과, 네모파의 주파수가 40Hz일 경우에, 펄스의 forward 및 reverse 끝의 96.6667%지점(491,520개의 클럭 중에서 475,136개의 클럭 위치)부터 96.7155%지점까지의 위치에서 유효한 전압-전류 신호를 계측하였으며, 96.6667%지점에서 최적의 신호를 계측할 수 있었다. 또한 네모파의 펄스차이 전위를 10mV에서 40mV까지 변화하며 40회의 실험을 하였으며, 그 결과, 40mV보다 작은 크기에서는, 전압-전류 크기 변화가 거의 없고, 이 크기를 벗어나면 유효하지 않은 신호가 발생하였다.

이러한 결과는 새로운 폴라로그래피를 위한 하드웨어 설계에 도움이 되리라고 생각하며, NPP, DPP, SWV 및 이를 응용하는 분석방법은 전하전류의 변화 속에서 순수한 산화-환원에 의한 전류를 찾아서 측정하는 것인데, 본 연구에서 찾은 계측지점을 사용한다면, 하드웨어를 변경시키지 않고 다양한 분석방법을 이용할 수 있으며, 특히 자동연속 측정에서는 여러 가지 중금속 이온을 동시에 찾아야 하므로 더욱 도움이 될 것으로 사료된다. 앞으로 같은 시스템에서 주파수에 따른 변화도 분석하면 더욱 도움이 되리라고 생각한다.

참고문헌

- [1] C.W.K.Chow · D.E.Davey · D.E.Mulcahy · T.C.W.Yeow, "Signal enhancement of potentiometric stripping analysis using digital signal processing," *analytica chimica acta*, Vol.307, 1995, pp. 15-26.
- [2] 김일광 · 박성우, "전압전류법(Voltammetry)의 분석적 응용," *Analytical Science & Technology*, Vol.9, No.4, 1996, pp. 93-109.
- [3] 이경애 · 최규원, "매달린 수은 방울에서 나타나는 폴라로그래피의 극대 현상에 관한 연구," *The Korean Society of Analytical Sciences*, Vol.1, No.1, 1988, pp. 3-9.
- [4] 이수정 · 한영희, "네모파 전압전류법에 의한 Cimetidine 주사액의 정량분석," *Analytical Science & Technology*, Vol.23, No.1, 2010, pp. 68-73.
- [5] 양재봉 · 정병주, "적상 수은전극 시스템," 대한민국특허청, 특허번호 0265023, 2000.
- [6] 이재춘 · 전병성, "유리탄소전극과 적상수은전극을 이용한 미량원소측정시스템과 그의 전자시스템 및 제어방법," 대한민국특허청, 특허번호 10-0485988, 2005.
- [7] Xilinx, "Xilinx DS099 Spartan-3 FPGA Family Data," Xilinx, 2013.
- [8] 최현준 · 장석우, "FPGA를 이용한 디지털 계측 시스템의 설계 및 구현," *디지털산업정보학회 논문지*, 제9권, 제2호, 2013, pp. 55-61.
- [9] 장재현 · 손철봉 · 양현욱 · 최승원, "Zadoff-Chu sequence를 이용한 실시간 Calibration 알고리즘과 FPGA 구현," *디지털산업정보학회 논문지*, 제9권, 제3호, 2013, pp. 59-65.

■ 저자소개 ■



이재춘  
Lee Jaechoon

1997년 9월~현재  
서일대학교 컴퓨터전자과 부교수  
1995년 2월 성균관대학교 전기공학과(공학박사)  
1982년 2월 성균관대학교 전기공학과(공학석사)  
1980년 2월 성균관대학교 전기공학과(공학사)

관심분야 : 신호분석, 디지털제어  
E-mail : leejc@seoil.ac.kr

논문접수일 : 2016년 11월 16일
수정일 : 2016년 11월 26일
게재확정일 : 2016년 12월 2일