Journal of Sensor Science and Technology
Vol. 29, No. 3 (2020) pp. 211-214
http://dx.doi.org/10.5369/JSST.2020.29.3.211
pISSN 1225-5475/eISSN 2093-7563

금속산화물센서의 이산화염소 가스에 대한 감지거동에 관한 연구

유준부[1] · 변형기[1,+]

A Study on the Detection Behavior of Chlorine Dioxide on Metal Oxide Sensors

Joon-Boo Yu[1] and Hyung-Gi Byun[1,+]

Abstract

Chlorine dioxide is very effective gas for sterilization or disinfection (in manufacturing), and does not produce harmful by-products after use. However, if its concentration exceeds 10 %, it become explosive and cannot be compressed or stored. Therefore, it is necessary to measure its concentration. In this study, the concentration of chlorine dioxide with a high oxidizing strength was measured using a metal oxide sensor. The sensor was a commercially available TGS series from Figaro. The sensitivity of the sensor was inversely proportional to a low concentration of chlorine dioxide gas below 6 ppm and returned to the initial resistance at about 6 ppm. When the gas concentration reached multiples of 10 ppm, resistance of the sensor increased to several megaohms.

Keywords: Chlorine dioxide gas, Sterilization Gas, Disinfection gas, Metal oxide sensor

1. 서 론

의료기구 또는 식품의 멸균, 살균 또는 소독 산업은 감염병의 증가와 식품의 안정성에 대한 관심 증가로 지속적인 성장을 하고 있는 분야이다. 멸균 또는 살균 방법으로는 저온플라즈마 방식, 에틸렌옥사이드 방식, 고압증기 방식 등이 사용되고 있으며, 열이나 방사선을 사용할 수 없는 경우에 화학적인 방법을 사용한다. 화학적인 멸균 방법에 사용하는 주요 물질은 염소(chloride), 전해수, 이산화염소, 오존 등을 사용한다. 염소, 전해수를 사용하는 경우 발암물질인 트리할로메탄(Trihalomethane:THMs)이 발생한다. 오존을 사용하는 경우에는 산소에 의한 세포막 산화가 일어나므로 제한적인 사용이 가능하다. 이산화염소(Chlorine Dioxide) 가스는 미국환경보호국 (EPA)에서 소독제로 인정된 물질이며, 소독 후 염화나트륨 등의 물질로 환원되어 부산물의 유해성이 적다[1-4].

이산화염소는 분해 시 발생하는 산화력이 강한 라디칼 상태에 의한 것으로 일반적인 산화제보다 멸균력, 악취제거 등에 효과적이다.[5,6]

이산화염소는 액체 보다는 기체 상태일 때 침투력이 높아서 살균(멸균)에 효과적인 것으로 연구되었다. 기체 형태의 이산화염소 가스는 고온 고압에서 폭발성이 있다. 또한 가스상태에서는 자연 분해되므로 보관이 어려운 단점이 있다. 따라서 이산화염소 가스를 사용한 멸균 또는 살균을 하기위해서는 사용하려는 장소에서 가스 상태로 발생시켜 사용하게 된다. 기체상태에서 살균이나 소독 후 부산물이 남지 않아 의료 기구나 농산물의 멸균/살균 방법으로 사용되고 있다. 이산화염소 가스는 강한 산화력을 가지고 있으므로 고농도에서 흡입하거나 저 농도에서 장기간 노출되었을 때 인체에 유해할 수 있다. 이산화염소 가스를 사용한 후 잔류 상태의 이산화염소 가스의 측정은 이온크래마토 그래프법, 전분 수용액이나 DPD 시약 등의 발색 시약과 비색계를 이용하는 비색법, 요오드 적정법 등이 있다. 이 방법들은 시간이 많이 소요되거나, 단시간에 측정될 때에 정확한 농도를 측정할 수 없다. 또한 장시간 노출 정도를 측정하는 것도 어렵다. 이산화염소 가스의 농도 및 지속 시간의 측정은 전기화학식 센서를 사용하는 방법이 있다. 전기화학식 센서는 전해질 내의 음극과 양극 사이의 산화 환원 반응으로 발생하는 전류의 변화를 감지하는 센서이며, 센서가 기체와 화학반응 시간이 있으므로 고농도의 가스 측정에서는 지연되는 시간이 발생할 수 있다. 현재 사용되는 이산화염소 가스 측정기는 영국 ATI사의 F12 Toxic Gas Detector와 중국 Wandi사의 Tiger2000이 전기화학식 센서를 사용하여 보급되고 있다. ATI사의 F12는 센서 모듈을 교환하며, 최저 측정범위는 0~5 ppm이고, 최대 측정 가능한 범위는 2000 ppm까지 측정할 수 있다.

강원대학교 전자정보통신공학부 (Division of Electronis, Information & Communication Eng. Kangwon National Unversity)
346, Joongang-Ro, Samcheok, Gangwon-Do, 25913, Republic of Korea
+Corresponding author: byun@kangwon.ac.kr
(Received: May. 20, 2020, Revised: May. 28, 2020, Accepted: May. 30, 2020)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ATI 사 제품은 분해능이 0.01 ppm 으로 우수한 성능 대비 높은 가격과 주기적인 교정 비용도 높다. Wandi사의 제품은 측정오차가 ±3% 이며, 측정 범위에 따라 정확도가 낮은 편이다. 따라서 이산화염소 가스를 사용한 소독이나 살균 또는 농산물 저장에 사용하기 위해서는 저가이며, 성능이 우수한 이산화염소 가스측정기의 개발이 필요하다.

금속산화물 센서는 센서의 감지막이 타겟 가스에 노출될 때 박막의 전기 전도도 또는 저항의 변화가 발생한다. 센서의 박막과 가스 분자는 전하 운반의 공여체 또는 수용체로 작용하여 저항을 변화시키게 된다. 타겟 가스의 감지막이 산화되어 있으며, 공급되는 가스에 의하여 저항의 증감이 일어날 수 있다. 금속산화물센서는 일반적으로 산화 또는 환원가스에 대한 반응에 대한 연구 결과가 주를 이루었다. 따라서 산화력이 강한 가스에서 금속산화물 센서의 반응성에 대하여 고찰하였다. 산화력이 강한 가스 중에서 소독이나 살균에 많이 이용되는 이산화염소 가스에 대하여 금속산화물 센서의 저항 변화를 측정하였으며, 산화력이 강한 가스에 대한 모니터링에 적용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 이산화염소 측정을 위한 시스템 구현

이산화염소 가스는 표준가스의 공급이 이루어지지 않아 5 ppm 이하의 저농도 이산화염소 가스는 CAL2000 (Advanced Calibration Design Inc.)을 사용하였다. CAL2000은 이산화염소 가스 측정기를 조정하기 위해 사용하는 가스 발생기이며, 0~5 ppm 의 농도에서 가스 공급이 가능하다. Fig. 1은 이산화염소 가스 발생기(CAL2000)를 사용한 저농도의 이산화염소 측정 장치이다. 이산화염소 가스 발생기에서 공급되는 가스와 습도를 유지하기 위해서 고순도 에어를 사용하여 가습장치를 통과시켜, 습도를 유지하였다. 측정 중에 공급되는 가스와 에어는 연속적으로 공급할 수 있도록 구성되어 있다.

고농도의 이산화 염소 가스 측정은 이산화염소 가스 발생용 상용 제품이 없으므로 Fig. 2와 같이 구성하였다. Fig. 2에서 이산화염소 가스 발생은 아염소산 염과 시트르산을 사용하였다. 발생된 이산화염소 가스는 6L의 챔버에서 공기와 혼합되어 농도를 유지하도록 하였다. 고농도 이산화염소 가스의 농도 조절은 필터를 통과시키면서 가스의 농도를 낮추는 방법으로 조절하였다. 이산화염소 가스의 농도는 F12(Toxic gas detection, ATI) 모델을 사용하여 측정하여 금속산화물센서의 저항 변화와 비교하였다. F12 모델은 이산화염소 가스를 측정하기 위하여 전기화학식 센서를 적용한 제품이다. 이산화염소 가스의 정확한 농도의 산출은 합성용액과 온도 및 습도를 반영하여 계산이 가능하지만 이 실험에서는 기존의 상용 제품인 F12를 사용하여 농

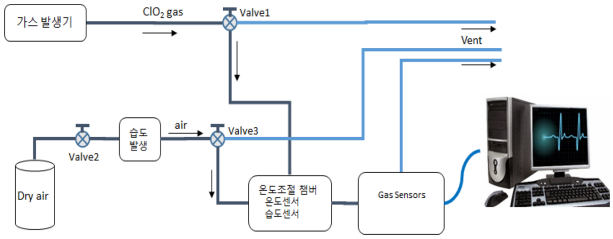

Fig. 1. Measurement diagram for low concentration of chlorine dioxide

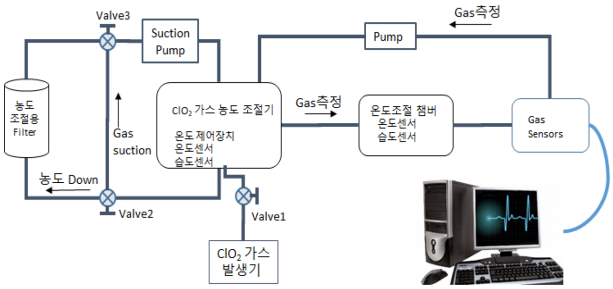

Fig. 2. Measurement diagram for High concentration of chlorine dioxide

도를 측정하고, 금속산화물 센서의 전기적인 변화와 선형성 확인으로 가스 농도 측정의 가능성을 확인하였다. 이산화염소 가스 측정에 사용한 센서는 Figaro 사의 TGS 26** 시리즈의 센서를 사용하였다. 센서는 30 ml 의 챔버에 고정하였고, 가스 챔버의 이산화염소 가스를 센서 챔버로 유입시켜 측정 후 다시 가스 챔버로 보내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 저농도의 이산화염소 가스의 측정

이산화염소 가스에 대한 센서의 변화는 저항변화율을 측정하여 감도(S)로 사용하였다. 감도 계산은 식 (1)과 같다.

$$S(\%) = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100 \quad (1)$$

식 (1)에서 R_a 는 공기를 공급하였을 때 센서의 저항이고, R_g 는 이산화염소 가스를 공급하였을 때 센서의 저항이다.

이산화염소 가스의 농도는 CAL200의 유속을 300 sccm 으로 유지하였을 때, 0.5 ppm, 1.0 ppm, 1.8 ppm 으로 조정하여 공급하였다. Fig. 3은 TGS2602와 TGS2611 센서로 이산화염소 가스를 측정한 결과이며, 측정 조건은 온도는 35°C이고, 습도는 18 %를 유지하였다.

TGS 26**시리즈 6종의 센서에 대하여 이산화염소 가스의 농도별로 측정한 결과는 Fig. 4와 같이 나타났다. 이산화염소 가

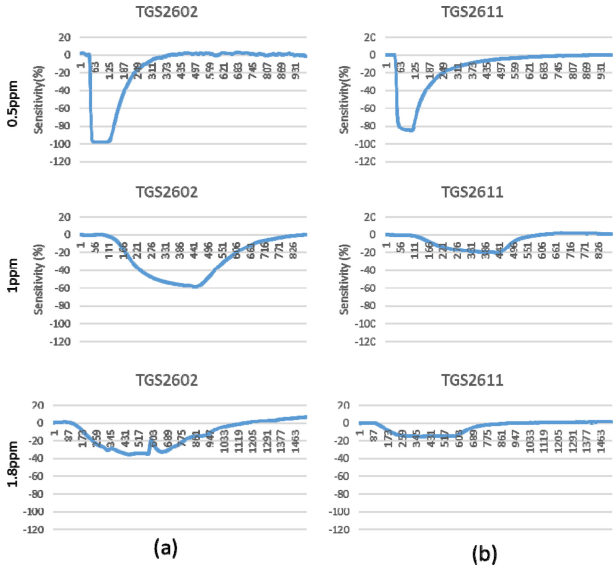

Fig. 3. The response of the sensor to chlorine dioxide gas

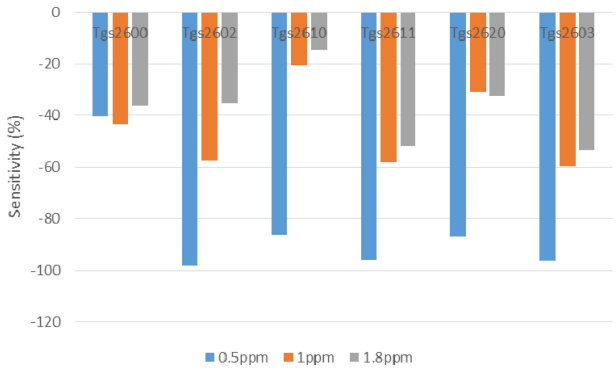

Fig. 4. Sensitivity to chlorine dioxide gas by sensor type

스에 대해 5종의 센서도 0.5 ppm에서 감도가 높게 나타났다. 센서 TGS 2600은 센서의 감도가 낮으며, 1 ppm 에서 가장 큰 감도를 보이고 있다. 다른 5종의 센서는 가스의 농도가 증가함에 따라 감도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이산화염소 가스에 대한 센서의 감도가 작아지는 현상을 확인하기 위하여 가스의 농도를 1 ppm부터 8 ppm 까지 증가시켜가며 측정하였다. TGS2602를 사용하여 연속적으로 측정한 결과는 Fig. 5과 같이 나타났다. Fig. 5에서 이산화염소 가스의 농도를 증가시켰을 때 TGS 2602의 감도의 크기는 작아지고 있으며, 3.3 ppm에서 회복되는 과정에서 생겨난 단차는 가스 발생기의 농도를 증가시키기위해 유량 변화로 발생한 것이다. 이산화염소 가스의 농도가 6 ppm 과 8 ppm사이에서는 감도는 반전되었다. 8 ppm의 이산화염소가스의 농도에서 센서의 저항은 초기 안정화에서의 저항 보다 증가하였다. 이산화염소 가스의 1 ppm 이하에서 센서의 감도가 감소되는 구간에 대한 측정이 필요하다. 또한 이산화염소 가스의 농도가 증가할 때 센서의 저항이 증가하는 현상에 대한 실험은 고농도의 이산화염소가스 실험으로 검증한다.

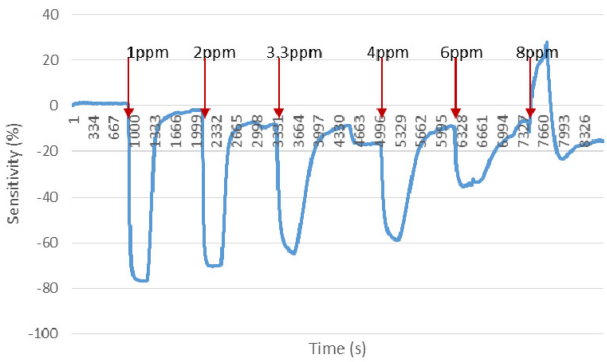

Fig. 5. The sensitivity of TGS 2602 with increasing chlorine dioxide gas

3.2 고농도의 이산화염소 가스의 측정

고농도 이산화염소 가스의 측정은 4종의 센서 TGS2600, TGS2602, TGS2611, TGS2620을 사용하였다. 고농도의 이산화염소 가스 발생과 측정은 Fig. 2의 시스템이 사용되었다. 고농도의 이산화염소 가스는 발생기에서 기화되어 가스챔버로 유입되었으며, F12측정기를 사용하여 이산화염소 가스의 농도를 측정하였다. F12로 측정된 이산화염소가스의 농도가 900 ppm일 때 각 센서의 반응 결과는 Fig. 6과 같이 나타났다. 금속산화물 센서들의 저항은 초기 저항이 수십 KΩ 에서 이산화염소 가스를 공급할 때 수MΩ으로 증가하였다. TGS2602 센서는 가스의 농도가 증가할 때 센서의 저항은 증가하였지만 가스의 농도를 유지하고 있을 때 센서의 저항은 감소되었으며, 센서의 저항이 흔들리는 경향을 보이고 있다. 반면에 TGS 2611은 이산화염소 가스의 농도의 증가와 동시에 저항이 증가하였으며, 가스의 농도가 유지되는 동안 센서의 저항은 일정하게 유지하고 있다. TGS2600과 TGS2620도 센서의 저항도 증가하였으나 저항의 리플 현상이 나타나고 있다.

이산화염소 가스의 수십 ppm 이상의 농도에 대한 센서의 선형성이 유지 여부를 확인하기 위하여, 900 ppm에서 안정정인 특성을 보인 TGS2611을 사용하여 선형성을 확인하였다. 두 개의 TGS2611센서에 이산화염소 가스를 발생시켜 공급하였으며,

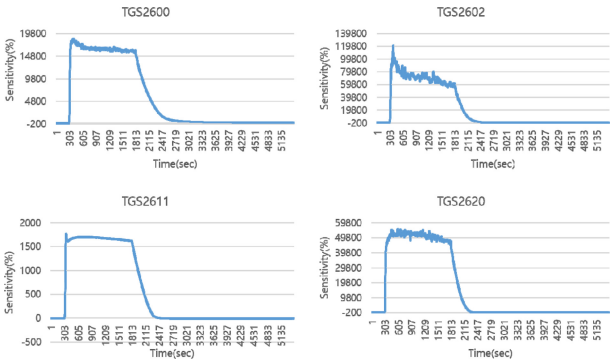

Fig. 6. The sensitivity of sensors to 900 ppm chlorine dioxide gas

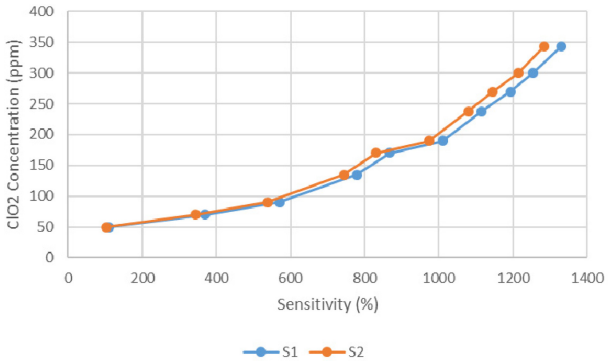

Fig. 7. Linearity for chlorine dioxide gas

이산화염소의 농도는 344 ppm에서 시작하여, 매 300초 마다 가스의 농도를 감소시켜 센서의 감도를 측정하였다. Fig. 7은 가스 변화에 대한 두 개의 TGS2611 센서의 감도를 나타내었다. 센서의 초기 상태에서 센서 저항은 각각 약 28 kΩ(S1), 약 18 kΩ(S2) 이었다. 이산화염소 가스의 농도는 조절 가능한 단계별로 감소시키면 TGS2611센서의 감도도 감소되는 것을 확인하였다. 금속산화물 센서의 감도와 이산화염소 가스의 농도 비례 관계를 Fig. 7과 같이 나타났다. 센서의 감도에 따른 가스의 이산화염소 가스의 예측 농도는 식(2)와 같은 모델을 구할 수 있었다.

$$C_{gas} = a*e^{bS}\ [ppm] \quad (2)$$

위 식에서 C_{gas} 는 이산화염소 가스의 예측 농도이며, a와 b는 센서를 측정할 때 시스템과 센서 고유의 상수이며, S는 센서의 감도이다. 이 실험에서 TGS2611센서 S1은 a = 39, b = 0.0016 이고, S2는 a = 40, b= 0.0017로 나타났다.

금속산화물 센서인 Figaro 사의 TGS26**을 사용하여 고농도의 이산화염소 가스에 대한 반응성을 측정하였으며, 이산화염소 가스의 산화성에 따라 센서의 저항이 증가하므로 수 ppm 또는 수십 ppm이상의 이산화염소 가스는 측정이 가능함을 확인하였다. 그러나 이산화염소와 같은 산화성가스에서 고려되어야 할 부분은 수ppm 이하에서 센서의 저항이 감소 후 증가하는 변곡점과 변곡점을 지나 센서의 저항이 증가하는 과정에서 초기 저항과 같아지는 부분에 대한 개선이 필요하다.

4. 결 론

이산화염소는 살균 또는 멸균, 소독에 유용하고, 사용후 환경오염도 적다고 알려지면서 저농도의 이산화염소 가스를 사용한 채소류의 살균과 저장에 사용되고 있으며, 고농도의 이산화염소 가스는 의료기구의 멸균에 활용되고 있다. 이산화염소 가스는 시간이 지남에 따라 자연 분해되므로 인체에 무해하다고 하지만 고농도 멸균후 남아있는 저농도의 가스에 대한 모니터링은 필요한 상황이다. 따라서 이 연구에서는 이산화염소 가스 측정을 위해 사용하는 전기화학식을 대체하고 저농도의 이산화염소 가스의 모니터링이 가능한 금속산화물센서에 대한 가능성과 방법에 대하여 연구하였다.

이산화염소 가스의 농도가 1~8 ppm으로 증가할 때, 금속산화물 센서의 감도는 음의 값이며, 감도의 절대값은 감소하고 있다. 즉 센서의 저항은 공기중에서 센서의 저항보다 이산화염소 가스가 공급되었을 때 저항이 작지만 가스의 농도가 증가하면서 저항이 증가하는 현상이 나타나 고 있다. 이산화염소 가스를 수 십ppm 이상에서 센서의 감도는 양의 값이며, 감도의 절대값은 증가하였다. 즉, 센서의 저항은 공기중에 노출되었을 때보다 증가하여 수MΩ 이상 이 되었다. 이산화염소 가스 농도를 1 ppm부터 수백 ppm까지 증가하면, 센서의 저항은 비례하게 증가하는 것으로 보인다.

그러나 금속산화물센서가 이산화염소 가스에 대하여 저항이 감소 후 증가하는 변곡점과 공기중에 노출되었을 때의 저항과 같아지는 이산화염소 가스의 농도에 대한 추가 연구가 필요하다.

감사의 글

이 논문은 중기청의 산학연Collaboration R&D사업 (2019) 으로 수행 되었습니다.

REFERENCES

[1] S. Kim, J. O. Jeong, S. Lee, J. S. Park, H. J. Gwon, S. I. Jeong, J. G. Hardy, Y.M. Lim, and J. Y. Lee, “Effective gamma-ray sterilization and characterization of conductive polypyrrole biomaterials”, *Sci. Rep.,* Vol. 8, pp. 3721(1)-3721(10), 2018.
[2] https://tuttnauer.com/blog/sterilization-methods-summary (retrieved on Mar. 23, 2020)
[3] Y. Y. Jin, Y. J. Kim, K. S. Chung, M. Won, K. B. Song, “Effect of aqueous chlorine dioxide treatment on the microbial growth and qualities of strawberries during storage”, *Food Sci, Biotechnol.,* Vol. 16. No. 6, pp. 1018-1022, 2007.
[4] W. K. Jo, K. D. Kwon, J. I. Dong, and Y. Chung, “Comparison of household trihalomethanes exposure associated with use of municipal tap water treated with chlorine or ozone-chlorine”, *J. Environ. Sci.*, Vol.13, No. 7, pp. 627-635, 2004.
[5] https://tuttnauer.com/blog/sterilization-methods-summary (retrieved on Mar. 23, 2020)
[6] https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorine_dioxide (retrieved on Mar. 23, 2020).