

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
G01N 27/38

(11) 공개번호 특2002 - 0007530
(43) 공개일자 2002년01월29일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0040712
(22) 출원일자 2000년07월14일

(71) 출원인 주식회사 에코아이티이십일
유창환, 황호재
서울특별시 은평구 불광동 613번지의 2 국립환경연구원 환경신기술 창업보육센터 에이동 206호

(72) 발명자 조성진
서울특별시강서구가양동가양주공아파트110동1203호
주재백
서울특별시노원구월계동삼호아파트25동406호
유창환
경기도고양시일산구주업동117문촌마을1605동1202호
황호재
서울특별시성북구길음동877 - 137삼부아파트101동1102호
김상묵
서울특별시노원구상계3동1285동아불암아파트105동304호
송찬혁
경기도남양주시별내면청학리409번지
이용걸
경기도의정부시신곡동686번지삼도아파트104동1007호
김종상
경기도부천시원미구중2동1009 - 203

(74) 대리인 유미특허법인
송만호

심사청구 : 있음

(54) 스트리핑을 이용한 세정 수단을 가지는 전기 화학식 센서및 그 세정 방법

요약

백금으로 이루어진 작업 전극 및 세정용 전극과 Ag/AgCl 등으로 이루어진 기준 전극이 폴리 염화 비닐로 이루어진 본체에 내장되어 있는 전기 화학식 센서에 있어서, 작업 전극과 기준 전극을 연결한 상태에서 작업 전극에 - 1.3V의 환원

전위를 인가하고 약 5분간 유지한다. 작업 전극을 기준 전극 대신 세정용 전극과 연결하고 작업 전극의 전위를 선형적으로 증가시킨다. 이렇게 하면, 작업 전극에 흡착되어 있는 불순물이 산화되어 스트리핑(stripping)된다. 불순물들은 특정 전위에 이르러 산화되어 용액 중에 용해되거나 세정 전극에 재흡착되게 된다. 세정 전극은 심하게 오염되더라도 센서의 감응 특성에는 영향을 미치지 않으며 일정 기간 사용 후 교체하거나 세척하여 재사용할 수 있다.

대표도

도 2

색인어

전기화학식센서, 세정용전극, 스트리핑, 환원전위

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 세정 수단을 가지는 전기 화학식 센서의 사시도이고,

도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 세정 수단을 가지는 전기 화학식 센서의 사시도이고,

도 3은 도 2의 전기 화학식 센서가 제어부에 연결된 상태에서의 배선도이고,

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 전기 화학식 센서를 잔류 염소 농도 측정에 사용하기 위한 측정 장치의 구성도이고,

도 5는 사용 초기의 잔류 염소 측정 센서와 5시간을 사용한 후 세정을 하지 않은 센서의 I-V 곡선을 비교한 그래프이고,

도 6은 사용 초기의 잔류 염소 측정 센서와 본 발명의 실시예에 따른 전기 화학적 세정 수단을 이용하여 세정 처리한 센서의 I-V 곡선을 비교한 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기 화학식 센서에 관한 것으로서, 특히 스트리핑(stripping) 방법을 이용한 세정 수단을 가지는 전기 화학식 센서에 관한 것이다.

수질의 측정이나 액체의 성분 분석 등을 위하여 다양한 종류의 센서가 사용되고 있다. 예를 들어, 물에 포함되어 있는 잔류 염소 농도, 오존 농도, 용존 산소량 등을 측정하기 위하여 미생물을 이용한 센서나 전기 화학식 센서 등이 사용되고 있다. 이 중에서 전기 화학식 센서는 시료 내에 센서의 두 전극을 담그고 두 전극 사이에 전압을 인가하거나 전류를 흘릴 때 시료 내에 포함되어 있는 잔류 염소 등의 농도에 따라 전류량이나 전압이 달라지는 것을 이용한 것으로서, 2개의 전극이 하나의 몸체에 결합되어 있는 복합 전극 형태를 가진다.

그런데 전기 화학식 센서를 장시간 사용할 경우 센서를 구성하고 있는 전극에 불순물들이 흡착하여 센서의 감응 특성을 현저히 저하시킨다. 따라서 센서를 주기적으로 세정할 필요가 있으며 그 방법에는 여러 가지가 있다. 대표적인 방법으

로 기계적 세정 방법이 있으며, 여기에는 전극의 표면을 계속하여 깎아내는 회전 연마 방법, 환형(ring type) 브러쉬 또는 실리콘 고무로 연속적으로 닦아주는 방식, 전극을 세라믹 구슬들 속에서 타원형으로 회전시켜 세정하는 방법 등이 있다. 그러나 기계적 세정 방식은 전극 표면에 손상을 입히고, 세정 장치를 구성하는데 비용이 많이 들기 때문에 수질의 상태가 매우 좋지 못한 곳이나 고형 부유 물질이 많은 곳 이외에는 비경제적이다. 또 화학적 세정 방법이 있는데, 이는 화학 약품을 가하여 전극에 부착되어 있는 불순물을 제거하는 것으로 폐수 처리장에서 사용되는 센서에는 적합하지만 수질의 상태가 깨끗한 정수장이나 수영장에서 사용하기에는 부적합하다. 이외에도 물분사 방식과 공기 분사 방식 등이 있으나 이들은 각각 겨울에 동파 위험이 있거나 장비가 고가인 등의 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 스트리핑을 이용한 세정 수단을 가지는 전기 화학식 센서와 그 세정 방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 우수한 전극 복원력과 유지 관리 비용면에서 경제적인 전기 화학식 센서와 그 세정 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

이러한 과제를 해결하기 위하여 본 발명에서는 세정용 전극을 측정용 전극과 별도로 형성한다.

구체적으로는, 제1 전극, 측정시에 제1 전극의 대향 전극으로 사용되는 제2 전극, 세정시에 제1 전극의 대향 전극으로 사용되는 제3 전극, 제1 내지 제3 전극을 고정시키는 본체를 포함하는 전기 화학식 센서를 마련한다.

이러한 전기 화학식 센서는 제1 전극을 제2 전극과 연결한 상태에서 제1 전극에 환원 전위를 인가하고 일정 시간 유지하는 제1 단계, 제1 전극을 제2 전극 대신 제3 전극과 연결하는 제2 단계, 제1 전극에 인가되는 전위를 변화시키는 제3 단계를 포함하는 세정 방법을 사용하여 세정한다.

그러면 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 따른 전기 화학적 세정 수단을 가지는 잔류 염소 측정용 센서에 대하여 설명한다.

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 스트리핑을 이용한 세정 수단을 가지는 전기 화학식 센서의 사시도이다.

본 발명의 실시예에 따른 잔류 염소 측정 센서의 본체(1)는 내구성이 좋고 가공이 용이한 폴리 염화 비닐(PVC)로 형성되어 있다. 본체(1) 하부에는 백금(Pt)으로 이루어진 작업 전극(2)이 코일 형태로 감겨 있고, 작업 전극(2) 아래에는 Pt로 이루어진 세정용 전극(3)이 점 형태로 노출되어 있으며, 세정용 전극(3) 아래에는 은/염화은(Ag/AgCl) 또는 은(Ag) 이나 금(Au)으로 이루어진 기준 전극(4)이 형성되어 있다. 본체에는 제어 장치(도시하지 않음)와 연결되어 있는 센서 케이블(40)이 연결되어 있다. 작업 전극(2), 세정용 전극(3) 및 기준 전극(4)은 센서 케이블(40) 내에 형성되어 있으며 서로 절연되어 있는 3개의 도선(도시하지 않음)에 연결되어 각각 제어 장치에 연결된다.

도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 세정 수단을 가지는 전기 화학식 센서의 사시도이고, 도 3은 도 2의 전기 화학식 센서가 제어 장치에 연결된 상태에서의 배선도이다.

폴리 염화 비닐로 이루어진 본체(1)의 하단면에 백금으로 이루어진 작업 전극(2)과 세정용 전극(3) 그리고 Ag/AgCl 또는 은(Ag) 이나 금(Au)으로 이루어진 기준 전극(4)이 노출되어 있다. 작업 전극(2)은 가는 원통 즉, 핀(pin)형 전극 수 개가 하나의 원주상에 일정한 간격으로 배치되어 있는 어레이(array) 방식을 취하고 있고 이들 핀형 전극은 센서 본체(1) 내부에서 서로 연결되어 있다. 세정용 전극(3)은 판형 전극 하나로 이루어져 있으며, 기준 전극(4)은 작업 전

극(2)이나 세정용 전극(3)에 비하여 굵은 원통형 전극 하나로 이루어져 있다. 3개의 전극(2, 3, 4)의 노출되어 있는 면은 원형 단면을 이루고 있다. 또 3개의 전극(2, 3, 4)은 서로 절연되어 있으며 센서 케이블(40)에 내장되어 있는 3개의 도선을 통하여 제어 장치(30)에 연결되어 있다. 제어 장치(30)에는 전원부(31)와 감지부(32)가 형성되어 있고, 작업 전극(2)을 세정용 전극(3)이나 기준 전극(4) 중의 어느 하나에 연결시킬 수 있는 스위치(33)가 형성되어 있다.

여기서 세정용 전극(3)을 편형으로 형성하여 노출되는 면을 작게 한 것은 후술하는 바와 같이, 세정 과정에서 흡착되는 불순물이 일정량 이상 축적되는 것을 방지하여 세정용 전극(3)에 흡착되어 있던 불순물에 의한 이차 오염으로 시료가 변질되는 것을 방지하기 위함이다. 따라서 세정용 전극(3)의 노출 면적은 기준 전극(4)의 노출 면적에 비하여 1/5 이하인 것이 바람직하다. 또 작업 전극(2)을 편형 전극을 다수 개 연결하여 형성한 것은 일부 편형 전극에 불순물이 흡착되어 있더라도 나머지 편형 전극을 통하여 기능을 발휘할 수 있도록 하기 위함이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 전기 화학식 센서를 잔류 염소 농도 측정에 사용하기 위한 측정 장치의 구성도이다.

플로셀(flow cell)(80) 내에 본 발명의 실시예에 따른 전기 화학식 센서(10)와 온도 센서(20)가 설치되어 있고, 이들 전기 화학식 센서(10)와 온도 센서(20)는 센서 케이블(40, 50)을 통하여 제어 장치(30)에 연결되어 있다. 플로셀(80)에는 시료의 인입 배관(60)과 배출 배관(70)이 연결되어 있다. 여기서 플로셀(80)은 시료를 일시 저장하여 전기 화학식 센서(10)로 하여금 잔류 염소 농도나 오존 농도 등을 측정할 수 있도록 하기 위한 용기이고, 제어 장치(30)는 온도 센서(20)와 잔류 염소 측정 센서(10)로부터 각각 수신된 전기적 신호를 가공하여 온도와 잔류 염소나 오존의 농도 등으로 표시하며, 전기 화학식 센서(10)의 측정 동작 및 전극 세정 동작을 제어한다.

이러한 스트리핑을 이용한 세정 수단을 가지는 전기 화학식 센서의 동작을 설명한다.

본 발명의 실시예에 따른 전기 화학식 센서의 동작은 그 본연의 기능인 잔류 염소나 오존의 농도 또는 용존 산소량 등의 측정과 자체적인 전극 세정으로 나눌 수 있고, 이중 자체 세정 방법으로는 선형 주사 양극 스트리핑 전압 - 전류법(LSA SV), 시차 펄스 양극 스트리핑 전압 - 전류법(DPASV) 및 구형파(네모파) 펄스 양극 스트리핑 전압 - 전류법 등이 있다.

먼저, 본 발명의 실시예에 따른 전기 화학식 센서의 측정 방법에 대하여 잔류 염소를 측정하는 경우를 예로 들어 설명한다.

센서의 두 전극을 시료에 담그고 잔류 염소를 측정한다. 측정시 Pt 와이어 또는 어레이 방식 전극인 작업 전극(2)은 양극으로 사용되고 Ag/AgCl, Ag, Au 등으로 이루어진 기준 전극(4)은 음극으로 사용된다. 잔류 염소 측정시에는 Pt로 이루어진 점 전극인 세정용 전극(3)은 측정 회로와 단절되어 있다.

작업 전극(2)과 기준 전극(4) 사이에 일정 시간동안 전압을 인가하면 전해에 의하여 양극인 작업 전극(2) 주변에서 잔류 염소가 염소 가스가 되거나 차아염소산(HOCl) 또는 염산(HCl)이 되는 반응에 의하여 두 전극(2, 4) 사이를 흐르는 전류가 결정된다. 이 전류를 검출하여 잔류 염소량을 측정할 수 있다. 이와는 달리 잔류 염소 농도에 따른 전압 변화를 측정하는 것도 가능하다.

이상과 같은 방법으로 장시간 동안 센서를 측정에 사용하면 양극인 작업 전극(2) 표면에 불순물 이온이 흡착되고 센서의 감응 특성이 현저히 저하된다. 이렇게 되면 다음과 같은 방법으로 작업 전극(2)을 세정하여 감응 특성을 회복시킨다.

먼저, 선형 주사 양극 스트리핑 전압 - 전류법에 대하여 단계를 나누어 설명한다.

제1 단계 : 작업 전극(2)이 기준 전극(4)에 연결되어 있는 상태에서 불순물이 흡착되어 있는 작업 전극(2)에 -1.5V에서 -1V 사이의 환원 전위를 인가한다. 대체로 측정시보다 조금 낮은 전위를 환원 전위로 인가하는 것이 바람직하다.

제2 단계 : 작업 전극(2)에 환원 전위를 인가한 상태를 약 5분간 유지하여 충분히 많은 이온들이 석출되도록 한다. 작업 전극(2)에서 이온들이 석출되는 동안에는 시료가 플로셀(80) 내로 유입되는 것을 막는다.

제3 단계 : 스위치(33)를 이용하여 작업 전극(2)을 세정용 전극(3)과 연결시킨다.

제4 단계 : 작업 전극(2)의 전위를 -1.3V에서 양의 전위를 향하여 선형으로 증가시킨다. 이 때, 작업 전극(2)에 최종적으로 인가되는 전위는 시료의 종류 등에 따라 가변적이다.

이렇게 하면, 작업 전극(2)에 흡착되어 있던 불순물들이 각각의 산화 전위에 이르러 작업 전극(2)으로부터 떨어져 나와 시료 용액에 용해되고 그 일부는 세정용 전극(4)에 재흡착하게 된다.

다음으로 시차 펄스 양극 스트리핑 전압 - 전류법을 설명한다.

제1 단계 내지 제3 단계까지는 선형 주사 양극 스트리핑 전압 - 전류법과 동일하다.

제4 단계 : 작업 전극(2)의 전위를 -1.3V에서 양의 전위를 향하여 계단과 모양으로 증가시킨다. 이 때, 인가 전압의 스캔비(scan rate)는 5mV/s이고, 펄스비(pulse rate)는 0.5/s이다.

마지막으로 구형파 펄스 양극 스트리핑 전압 - 전류법을 설명한다.

제1 단계 내지 제3 단계까지는 선형 주사 양극 스트리핑 전압 - 전류법과 동일하다.

제4 단계 : -1.3V이던 작업 전극(2)에 양의 방향으로 구형파 펄스 전위를 가한다.

이상의 전기 화학식 센서의 세정 방법인 스트리핑법은 시료 용액 중에 극미량으로 존재하는 이온들을 전극에 석출시키고, 다시 용액 중으로 산화시켜 벗겨 내는 방법이다. 이온들을 산화시켜 벗겨내는 방법을 통하여 작업 전극(2)은 원래의 상태로 복원되고, 세정용 전극만 지속적으로 교체해 주거나 산세척 해주면 센서는 반영구적으로 사용할 수 있다.

도 5는 사용 초기의 잔류 염소 측정 센서와 5시간을 사용한 후 세정을 하지 않은 센서의 I-V 곡선을 비교한 그래프이다.

전위 구간 0에서 -1.2V 영역에서 나타나는 전류 밀도의 특성을 관찰한 결과 사용 초기의 센서는 전류밀도가 0부근에서 크게 변동하지 않는 반면 장시간 사용한 센서는 전류밀도가 0nA/cm²에서 -10nA/cm² 사이에서 불규칙하게 진동하고 있음을 알 수 있다.

도 6은 사용 초기의 잔류 염소 측정 센서와 본 발명의 실시예에 따른 스트리핑을 이용한 세정 수단을 이용하여 세정 처리한 센서의 I-V 곡선을 비교한 그래프이다.

본 발명에 따른 스트리핑을 이용한 세정을 실시한 센서는 사용 초기의 센서와 거의 유사한 특성을 나타내고 있다.

결국, 본 발명에 따라 세정을 실시한 센서가 세정 처리하지 않은 센서보다 우수한 전위 - 전류 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따르면 세정 전극을 이용하여 작업 전극에 흡착되어 있는 불순물을 산화시켜 벗겨냄으로서 작업 전극을 세정할 수 있다. 불순물들은 특정 전위에 이르러 산화되어 용액 중에 용해되거나 세정 전극에 재흡착되게 된다. 세정 전극은 심하게 오염되더라도 센서의 감응 특성에는 영향을 미치지 않으며 일정 기간 사용 후 교체하거나 세척하여 재사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

제1 전극,

측정시에 상기 제1 전극의 대향 전극으로 사용되는 제2 전극,

세정시에 상기 제1 전극의 대향 전극으로 사용되는 제3 전극,

상기 제1 내지 제3 전극을 고정시키는 본체

를 포함하는 전기 화학식 센서.

청구항 2.

제1항에서,

상기 제1 전극은 다수의 판형 전극이 서로 연결되어 있는 형태인 전기 화학식 센서.

청구항 3.

제1항에서,

상기 제3 전극은 상기 제2 전극에 비하여 노출되어 있는 면적이 1/5 이하인 전기 화학식 센서.

청구항 4.

제1항에서,

상기 제1 전극과 제3 전극은 Pt로 이루어져 있는 전기 화학식 센서.

청구항 5.

제4항에서,

상기 제2 전극은 Ag/AgCl, Ag 및 Au 중의 어느 하나로 이루어져 있는 전기 화학식 센서.

청구항 6.

제1항에서,

세정은

상기 제1 전극이 상기 제2 전극과 연결되어 있는 상태에서 상기 제1 전극에 환원 전위를 인가하고 일정 시간 유지하는 단계,

상기 제1 전극을 상기 제3 전극과 연결하고 상기 제1 전극의 전위를 선형적으로 증가시키는 단계

를 포함하는 과정을 통하여 이루어지는 전기 화학식 센서.

청구항 7.

제1항에서,

상기 제1 전극이 상기 제2 전극과 연결되어 있는 상태에서 상기 제1 전극에 환원 전위를 인가하고 일정 시간 유지하는 단계,

상기 제1 전극을 상기 제3 전극과 연결하고 상기 제1 전극의 전위를 계단형으로 증가시키는 단계

를 포함하는 과정을 통하여 이루어지는 전기 화학식 센서.

청구항 8.

제1항에서,

상기 제1 전극이 상기 제2 전극과 연결되어 있는 상태에서 상기 제1 전극에 환원 전위를 인가하고 일정 시간 유지하는 단계,

상기 제1 전극을 상기 제3 전극과 연결하고 상기 제1 전극의 전위로 구형파 펄스를 인가하는 단계

를 포함하는 과정을 통하여 이루어지는 전기 화학식 센서.

청구항 9.

제1 내지 제3 전극을 포함하는 전기 화학식 센서의 세정 방법에 있어서,

상기 제1 전극을 상기 제2 전극과 연결한 상태에서 상기 제1 전극에 환원 전위를 인가하고 일정 시간 유지하는 제1 단계,

상기 제1 전극을 상기 제2 전극 대신 상기 제3 전극과 연결하는 제2 단계,

상기 제1 전극에 인가되는 전위를 변화시키는 제3 단계

를 포함하는 전기 화학식 센서의 세정 방법.

청구항 10.

제9항에서,

상기 제3 단계는 상기 제1 전극의 전위를 선형적으로 증가시키는 것을 특징으로 하는 전기 화학식 센서의 세정 방법.

청구항 11.

제9항에서,

상기 제3 단계는 상기 제1 전극의 전위를 계단파형으로 증가시키는 것을 특징으로 하는 전기 화학식 센서의 세정 방법.

청구항 12.

제9항에서,

상기 제3 단계는 상기 제1 전극의 전위로 구형과 펄스를 인가하는 것을 특징으로 하는 전기 화학식 센서의 세정 방법.

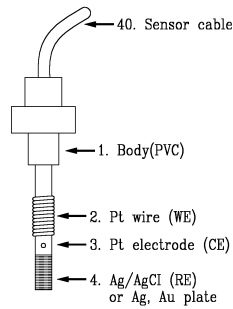
청구항 13.

제10항 내지 제12항 중의 어느 한 항에서,

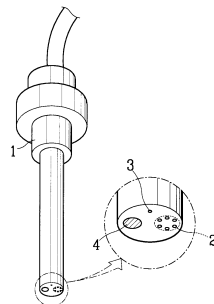
상기 제1 단계의 환원 전위는 - 1.5V에서 - 1V 사이이고, 상기 제2 단계의 일정 시간은 5분 이상인 것을 특징으로 하는 전기 화학식 세정 방법.

도면

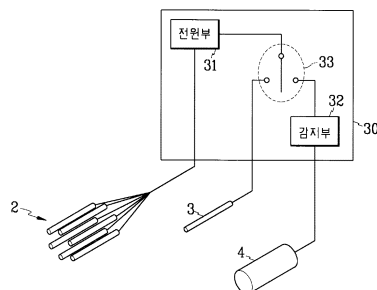
도면 1



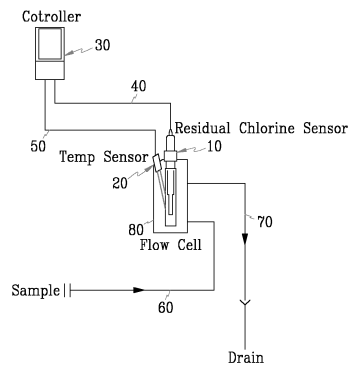
도면 2



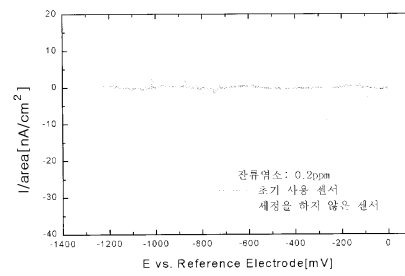
도면 3



도면 4



도면 5



도면 6

