

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
G01N 27/12

(45) 공고일자 1989년 10월 18일
(11) 공고번호 89-004078

(21) 출원번호	특 1987-0000885	(65) 공개번호	특 1987-0008182
(22) 출원일자	1987년 02월 04일	(43) 공개일자	1987년 09월 24일
(30) 우선권주장	22509 1986년 02월 04일 일본(JP)		
(71) 출원인	테루모가부시끼가이샤 도자와 미쓰오 일본국 도오꼬도 시부야꾸 하따가야 2쵸메 44-1		

(72) 발명자
우시자와 노리히코
일본국 시즈오까벨 후지노미야시 오오미야 2517반찌 테루모가부시끼가이
샤 후지미료오나이
시모무라 다케시
일본국 시즈오까벨 후지노미야시 후나꾸보쵸 12반찌노 3
(74) 대리인
이준구, 백락신

심사관 : 양영환 (책자공보 제1666호)

(54) 산소센서

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

산소센서

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 산소센서의 일예를 나타낸 확대단면도.

제2도는 실시예 1에서 전해 산화중합을 실행한 때에 얻은 사이클릭 볼타모그램,

제3도는 실시예 1에서 제작한 산소센서를 산소농도가 다른 용액에 침지해 얻어진 사이클릭 볼타모그램.

제4도는 플로우셀을 나타낸 도면.

제5도는 플로우셀의 요부의 확대도.

제6도는 실시예 1에서 제작한 산소센서를 사용하여 얻은 PO₂에 대한 전류치의 구성도.

제7도는 막 피복 백금 전극을 사용하여 얻은 PO₂에 대한 전류치의 구성도

제 8도(a)도, 제8(b)도는 O₂에 대한 응답시간을 측정하기 위한 순환 시스템의 블록도.

제9도 및 제10도는 본 발명의 산소 센서의 전류-시간곡선을 나타낸 그래프도.

제11도는 실시예 2에서 제작한 산소센서의 구성 모식도.

제12도는 실시예 2에서 제작한 산소센서의 측정회로의 예를 나타낸 도면.

제13도는 25°C에 있어서의 PO₂에 대한 전류밀도의 구성도.

제14도는 절대 온도의 역수에 대한 PO₂에 대한 전류직선의 경사의 대수의 구성도

제15도는 온도(°C)에 대한 PO₂에 대한 전류 직선의 절편의 구성도.

제16도는 교정직선과 실측치와의 비교를 나타낸 도면.

제17도는 인공폐 장치의 순환계의 산소측정 시스템의 블록도

제18도(A)~(C)는 제17도의 산소측정 시스템에서의 측정결과를 나타낸 도면.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

11 : 베이설 플레이인 피롤리틱 그래파이트 카아본(BPG)	
12 : 등선	13 : 도전성 접착제
14 : 에폭시 접착제	21 : 전해셀
22 : 피검액	23 : 마개
24 : 가스 주입튜브	26 : 직류 전류계
41 : 산소 센서	42 : 은/염화은 전극
43,171 : 항온조	44,46,82,172 : 열교환기
45,81,170 : 인공폐	47,83 : 순환식 항온조
48,84,173 : 로울러 펌프	85 : 밸브,
86,175 : 플로우셀.	

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 산소센서, 좀더 상세히 말하면 용액중의 응존산소 농도를 전류 응답에 의해 측정하기 위해 사용되는 고체형 및 클라이크형의 산소센서에 관한 것이다.

종래로부터 산소센서로서 사용되고 있는 산소전극은 (i) 고분자막등에 의해 피검액으로부터 떨어진 내부 전해액실을 갖는 내부액 유지형과, (ii) 백금등의 귀금속을 가스선택 투과성의 유리막이나, 고분자막에 의해 피복한 분리형 전극으로 대별할 수가 있다.

그러나, (i)의 내부액 유지형의 산소전극은, ① 막이 파손되기 쉽고, ② 내부 전해액실이 오손되기 쉽고, ③ 전극의 소형화가 곤란한 등의 결점이 있으므로, 의용분야의 산소센서로서는, (ii)의 분리형 전극 그 중에서도 고체형 전극이 특히 주목되고 있다.

고체형 전극으로서는, 예를들면 백금 표면상에 산소선택 분리막을 피착한 전극을 들 수 있다. 그러나, 이 전극은 ①분리능을 높이기 위해서는 분리막 두께를, 0.5-50 μm 정도의 두께로 할 필요가 있으며, 백금의 표면에서 산소의 도달에 시간을 요하여 응답속도가 늦으며(통상 5분 정도), 또 ②장시간 피검액에 침지하여, 연속측정을 행하면 피검액중의 방해 이온의 영향을 받게 되므로 미리 준비된 검량선이 사용하지 못하게 된다. 따라서, ③장시간의 측정에 사용할 경우에는 전극을 계의로 취출하여 재차 교정하여 사용할 필요가 있으므로 취급상 극히 번잡한 것이었다.

이와같은 문제점을 어느 정도 해결하는 것으로서, 백금 대신에 도전성 탄소를 사용하여 산소 선택 분리막으로서, 산소의 환원반응을 촉매하는 기능을 갖는 금속착체등을 사용하여 이 금속착체등을 도전성 탄소표면에 피착한 산소센서가 알려져 있다(일本国 소화 60년 공개 특허 제 52759호).

그러나 이 산소센서의 막은 예를들면, 금속착체 용액을 도전성 탄소상에 도포 건조하여 형성한 것으로 금속착체가 피검액중에 용출하기 쉬운 결점이 있다. 또, 이 결점을 보완하기 위하여 나프이온 등의 용출방지층을 사용한 것에 있어서는 용출 방치는 달성되지만, 나프이온은 산소 이외의 하전물질과도 상호작용이 있으므로 이 산소센서의 선택성을 손상하는 결점이 있었다.

또, 은/염화은을 기준 극으로, 그리고 백금 또는 백금 흑을 작용극으로 사용하여, 이를 KOH와 같은 알칼리 용액에 침지하고, 그 외측을 실리콘막으로 피복한 형의 클라이크형 산소센서가 시판되고 있으나 이 전극으로는 내부액실의 누출, 오염등의 문제가 있다. 특히, 순환계 중에서의 연속 모니터링에는 전극의 소형화, 내구성, 온도 보상의 특성의 필요가 강조된다. 최근, 백금 전극의 위에 직접 셀룰로우즈막이나 기타 폴리머막을 코우팅한 피복와이어형(coated wire type)의 산소센서가 시험용 전극으로서 시판되고 있다. 이들은 내구성에 문제가 있으며, PO_2 가 높은 영역(인공폐에서는 경우에 따라서 350mmHg이상-760mmHg가 필요하다)에서는 사용가능 시간이 짧아진다. 이는, 내구성의 점에서의 문제라 할 수 있다. 따라서, 순환계에서 사용할 수 있는 산소센서에 대해서는 개발, 시판되고 있는 것은 아직 나와있지 않다.

본 발명자는 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구한 결과, OH, NH_2 등의 활성기를 갖는 페닐기를 치환기로서 갖는 포르피린 화합물, 또는 이를 배위자로 하는 착체의 산화중합막을 피복막으로서 사용하면 막성분이 쉬이 용출하지 않으며, 또 선택성에도 뛰어난 산소센서가 얻어짐을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명은 도전성 기체와, 이 도전성 기체의 표면을 피복하는 전해 산화중합막을 갖는 산소센서로서, 상기 전해 산화중합막은 포르피린 화합물 및 그 금속착체로부터 선택된 적어도 하나의 물질로써 됨을 특징으로 하는 산소센서이다.

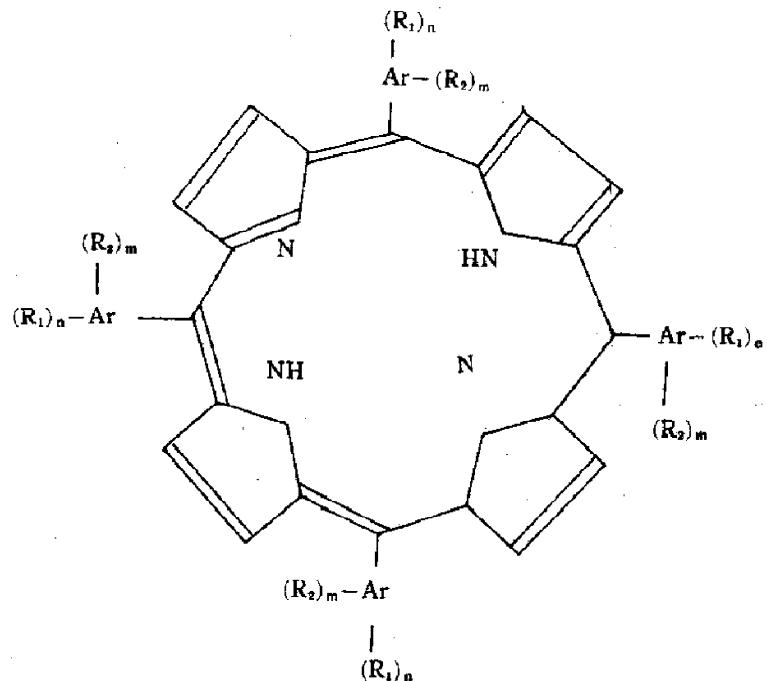
본 발명의 산소센서에 사용되는 도전성 기체로서는 도전성 탄소가 적합하며, 도전성 탄소로서는 예를들면 베이설.플레이인피롤리틱.그래파이트(basal plane pyrolytic graphite ; 이하 BPG라 한다)글랫시 카아본 등을 들 수 있다.

본 발명의 산소센서에 사용되는 적합한 포르피린 화합물로서는 메소위에 히드록시 방향족 유도체를

치환한 포르피린 화합물 및 메소위에 아미노 방향족 유도체를 치환한 포르피린 화합물을 들 수 있다.

본 발명의 산소센서에 사용되는 적합한 포르피린 화합물의 금속착체로서는 메소위에 히드록시 방향족 유도체를 치환한 포르피린의 금속착체 및 메소위에 아미노 방향족 유도체를 치환한 포르피린의 금속착체를 들 수 있다.

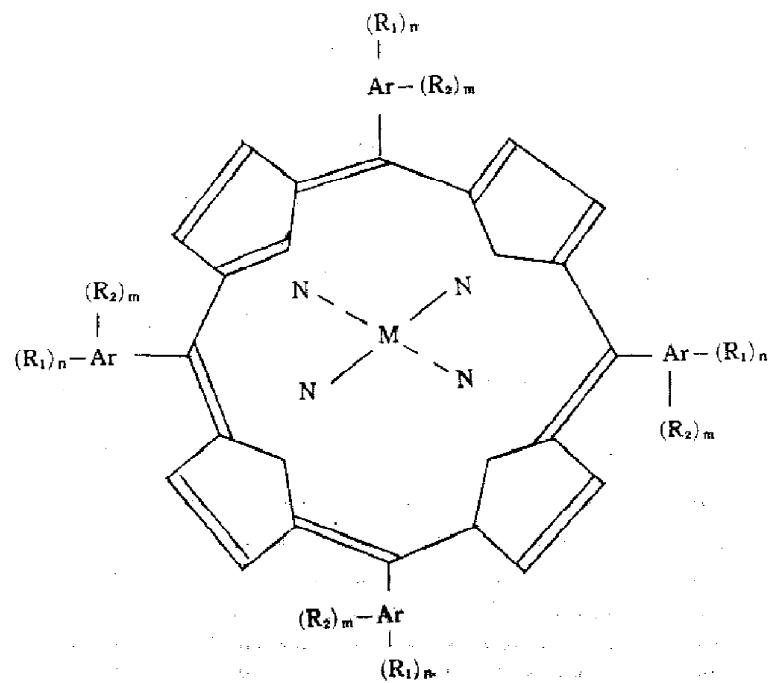
또, 메소위에 히드록시 방향족유도체 또는 아미노 방향족 유도체를 치환한 포르피린 화합물로서는 다음식



(식중 Ar은 방향족, R_1 은 전해산화 종합시의 치환기, R_2 는 전해산화 종합시에 반응하지 않는 치환기, 원칙으로 n은 1 내지 Ar의 유효원자가, m은 0 내지 Ar의 유효원자가 -1을 나타낸다).

로 나타내는 테트라, 트리, 디 또는 모노(히드록시페닐)포르피린이나, 테트라, 트리, 디 또는 모노(아미노페닐) 포르피린등을 들 수 있다. 히드록실기, 아미노기의 치환위치는 올트위, 파라위가 바람직하며, 또한 다른위치에 히드록실기, 아미노기 또는 다른 치환기를 치환할 수도 있다.

메소위에 히드록시 방향족 유도체 또는 아미노 방향족 유도체를 치환한 포르피린의 금속착체로서는 다음식



(식중, Ar은 방향족, R₁은 전해산화 중합시의 치환기, R₂는 전해산화 중합시에 반응하지 않는 치환기, M은 착형성하는 금속, 원칙으로 n은 1 내지 Ar의 유효원자가, m은 0 내지 Ar의 유효원자가 -1을 나타낸다).

로 나타내는 테트라, 트리, 디 또는 모노(히드록시페닐) 포르피린 착체나, 테트라, 트리, 디 또는 모노(아미노페닐) 포르피린 착체가 적합한 것으로 들 수 있다. 착형성하는 금속으로서는 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 동, 르테늄, 로듐, 파라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 은, 금 등의 천이금속, 또는 아연, 주석등을 들 수 있으며, 그중에서도 코발트, 니켈, 철, 동, 망간, 크롬, 백금 등이 특히 바람직하다.

메소위에 히드록시 방향족 유노체 또는 아미노방향족 유도체를 치환한 포르피린 화합물 또는 그 금속착체의 전해중합막을 도전성 탄소기체 표면상에 피착하기 위해서는 도전성 탄소기체를 상기 포르피린 화합물 또는 그 금속착체를 적어도 하나 함유하고, 지지전해질을 함유하는 전해액에 침지하여, 전해산화중합을 행하면 된다. 전해액으로 사용하는 용매로서는, 예를들면, 아세트니트릴, 메탄올, 디메틸포름아미드, 디메틸솔록시드, 프로필렌카야보네이트등이, 또 지지전해질로서는 과염소산염, 황산, 인산, 봉산, 테트라플루오로인산칼륨, 4급암모늄염이 적합한 것으로서들수 있다. 이 전해산화중합막은 악두께를 0.01-50 μm로 함이 바람직하다.

이리하여 피착된 전해 산화중합막은 치밀하고 피검액으로 잘 용출하지 못하므로, 통상 그 위에 다시 막을 피착함이 없이 사용할 수 있다. 그러나 체액(혈액, 뇨등)중에서 측정하는 경우에는 단백질의 부착 및 환원물질의 투과를 방지하는 이유에 의하여, 다시 그 위에 재생셀룰로우즈막, 아세틸 셀룰로우즈, 폴리스티로울, 폴리히드록시에틸 메타아크릴레이트 등을 피착하여 사용함이 특히 바람직하다. 막 두께는 0.5-50 μm로 함이 바람직 하다.

본 발명의 전해 산화중합막은 산소와 접촉하여 산화되므로, 본 발명의 산소센서를 작용극으로 하여 일정전위를 인가하면, 이 전해 산화중합막의 환원 반응에 의한 전류가 관측된다. 따라서, 미리 표준 용액중의 산화농도와 관측되는 전류치와의 상호관계를 구해두면 피검액에서의 관측 전류치로부터 산소농도를 알 수가 있다.

작용극에 인가하는 전위는 피복막으로 사용하는 포르피린 화합물 또는 그 착체의 종류나 성막 방법에 따라 다르지만 후술하는 제3도에 나타낸 바와같은 사이클릭 볼타모그램에 있어서의 산소의 환원 전류의 피이크 전위보다 부로취함이 적합하다.

본 발명의 산소센서는 서상과 같은 구성을 갖는 것이므로, 다음에 나타낸 이점이 있다.

(1) 내부액을 사용하지 않는 고체형의 막피복 전극이므로, 종래의 내부 액실형 전극(클라이크형 전극)과 같은 내부액오염, 그 교환의 번잡한 조작이 불필요하며, 또 소형화가 가능하다.

(2) 전극 기재가 도전성 탄소이므로, 종래의 귀금속을 사용한 것과 비교하여 염가이다. 따라서, 디스포우저를 사용에 적합하다.

(3) 전해 중합법에 의한 산소환원 반응종(포르피린)의 중합막을 직접 전극기체(도전성 탄소)에 피복한 것이므로, 종래의 고분자 막중에 산소환원 반응종을 담지한 막을 피복한 전극과 비교하여, 다음의 특징이 있다.

① 막중의 산소환원 반응종의 농도를 높일 수가 있으며, 그리고 치밀한 막을 형성할 수 있으므로 박막으로도 좋으며, 산소에 대한 응답시간을 단축할 수가 있다.

② 방해물질의 취입이 적으로 산소에 대한 선택성이 뛰어나다.

③ 막자체가 내용매성을 갖고 있으므로 금속착체가 피검액중에 용출하지 않으므로 일반적으로 다른 용출방지막 등의 막을 다시 피착할 필요가 없으며, 구조가 단순하다.

④ 건조상태에서 보관할 수가 있으며, 또 보관후에도 곧 사용에 제공할 수 있으므로 신속히 산소농도의 측정이 가능하다.

본 발명은 도전성 기체상에 포르피린 유도체 화합물 및 그 금속착체 화합물을 직접 피복한 산소전극과, 기준전극과, 상기 산소전극과 기준전극이 함침된 겔상 고분자 전해질과, 이 겔상 고분자 전해질을 피복하는 산소 선택투과 막을 갖는 산소 센서이다. 본 발명에 사용되는 산소선택 투과막은 실리콘, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 테프론등의 소수성 고분자 막으로 된 것이다.

본 발명에 사용되는 적합한 도전성 기체는 도전성 탄소를 들 수 있다.

또, 본 발명에 사용되는 적합한 포르피린 유도체는 메소형-페닐유도체를 들 수 있으며, 적합한 포르피린 착체로서는 Fe, Co, Ni를 들 수 있다.

그 특징은, ① 폴리(포르피린) 및 그 금속착체의 막표면에서 환원했을때의 환원 전류치로부터 온도 산소량(P_{O_2} mmHg)을 측정한다. ② 이 경우, P_{O_2} 대 전류치(전류밀도)는 측정온도(15°C-45°C)를 변화시켜도, 직선관계가 성립하므로, 이 온도영역이면 P_{O_2} (2점)와, 온도변화(2점)로부터의 4점교정에 의하여 온도보상이 가능하다. ③ 또, 일정온도 조건하이면, ②로부터 P_{O_2} (mmHg)는 교정할 수 있으므로, 연속계에 있어서의 P_{O_2} 측정이 가능한 산소센서이다.

본 발명의 산소센서는 또한 다음의 효과가 있다. ①온도보상이 가능하다. ② 일정온도하에서, P_{O_2} (mmHg) 대 환원 전류의 상관관계는 양호한 직선관계를 나타내므로 이 검량선으로부터 P_{O_2} 농도를 측정할 수 있다. ③ 순환계에서의 산소센서로서 사용할 수 있다.

실시예 1

다음 방법에 의하여, 제1도에 나타낸 전극을 제작하였다. 이하, 제1도와 같이 설명한다.

(i) 탄소 전극의 제작

베이설.플레이.피롤리틱.그래파이트.카아본(11)(이하 BPG라 한다) (횡단면 0.25mm x 0.25mm)의 단면(11a)에 동선(12)을 도전성 접착제(13) (아미콘사제, C-850-6)로 접착한 후, BPG(11)의 주위를 에폭시 접착제(14)(드티폰드사제, TB2067) 및 테프론 투브(15)로 피복절연하였다(외경 : 약 1.40mm Ø). 이리하여 얻어진 전극의 선단부(16)를 나이프로 깎아서 산소감응부를 작성하기 위하여 새로운 BPG면(17)을 노출시켰다. 이 노출면의 위에 다음 방법에 의하여 전해 산화중합막(18)을 형성하였다.

(ii) 전해산화중합

상기 (i)에서 제작한 탄소전극을 작용극, 백금권선을 대향극, 은/염화은 전극을 기준극으로 한 3극식 셀을 사용하여 다음 조건에서 전해산화를 행하였다.

(전해액 조성)

테트라(0-아미노페닐)프로피린	10mM
과염소산나트륨	0.1M
용매 : 아세트니트릴	

(전해조건)

0~+1.7볼트(대 Ag/AgCl)의 사이에서 3회 소인후, +1.7볼트의 일정전위에서 약 1시간 정전위전해를 행하였다. 이때 얻어진 사이클릭 볼타모그램을 제2도에 나타낸다. 생성한 막은 담갈색을 나타냈다.

시험예 1

실시예 1에서 제작한 산소센서를 작용극, 백금권선을 대향극, 포화염화나트륨 카로멜전극(SSCE)을 기준극으로 사용하는 3극식 셀을 구성하였다. 전해액으로서, 50mM 인산완충액(pH 7.4, 0.154M의 NaCl첨가)을 사용하여 얻은 사이클릭 볼타모그램을 제3도에 나타낸다. 그리고, 소인 속도는 50mV/초로 하였다

제3도에 나타낸 바와같이, 전해액을 충분히 질소로 버블링 하여 산소를 제거한 조건에서 얻은 사이클릭 볼타모그램(a)에서는 0.5~0.7볼트의 범위에서 피이크는 나타나지 않으나, 전해액에 산소를 첨가하면 -0.45볼트 부근에 피이크가 나타나서, 그 피이크 전류는 용존 산소의 증가와 함께 증대한다(b.c.d). 따라서, 이 위에 있어서 용존산소가 환원되어 있음을 알 수 있다.

시험예 2

제4도에 나타낸 플로우 셀내에, 50mM 인산완충액(PH 7.44, 0.154M의 NaCl첨가)을 유량 약 1l /분으로 순환시켰다. 이 순환액중에 실시예 1에서 제작한 산소 센서 및 Ag/AgCl전극을 침지하였다(제5도). 여기서, 참고부호 41은 산소센서이고, 42는 은/염화은 전극이며, 43은 항온조이고, 44 및 46은 열교환기이고, 45는 인공폐이며, 47은 순환식 항온조이고, 48은 로울러펌프이다.

이 두개의 전극을 산소농도 측정장치(유니크 메디칼사제, POG-201형)에 접속하고, 센서의 전위를 -0.6볼트(대 Ag/AgCl)로 규제했을때 흐르는 전류치를 순환액중의 산소분압(P_{O_2})을 50~600mmHg로 변환하여 측정하였다. 그리고, 산소분압은 가스교환기에 의하여 N_2/O_2 가스분압비를 변환함으로써 조정하였다 37°C에 있어서의, P_{O_2} 에 대한 전류치의 플롯을 제6도에 나타낸다.

제6도에 나타난 바와같이 P_{O_2} 가 50~600mmHg의 넓은 범위에 걸쳐서 플롯은 양호한 직선성을 나타낸다. 그 구배는 $3 \times 10^{-10} A/mmHg$ 이며, 전류 밀도로 환산하면 $4.8 \times 10^{-7} A/cm^2 \cdot mmHg$ 이므로, 본 산소센서가 충분한 감도를 갖고 산소센서로서 뛰어난 것임을 인정하였다.

비교예 1

막 피복 백금전극(유니크메디칼사제, 직경 0.08mm Ø)을 사용하여, 시험예 2와 같이하여 P_{O_2} 에 대한 전류치의 플롯을 얻었다(제7도).

제7도에 나타낸 바와같이, 플롯은 P_{O_2} 가 50~400mmHg의 범위에서 곡선성을 나타냈다.

시험예 3

실시예 1에서 제작한 산소센서의 전극 표면에 용해한 재생 셀룰로우즈막을 도포후 건조하고, 다시 재생 셀룰로우즈막(막두께 약 100 μm)을 피착한 산고센서를 제작하였다. 이 산소센서를 사용하여 그 응답성을 다음 방법에 의하여 시험하였다.

시험방법

이 산소센서 및 Ag/AgCl전극을 산소농도 측정장치(유니크메디칼사제, POG-201형)에 접속하여, 제8도(A), (B)와 같은 순환시스템에 의하여 측정을 한다. 여기서, 참고부호 81은 인공폐이고, 82는 열교환기이며, 83은 순환식 항온조이고, 84는 로울러펌프이고, 85는 밸브이고, 86은 플로우셀이다. 이 순환시스템중의 플로우셀(86)에 세트하고, 맨먼저, $P_{O_2} = 0mmHg$ 의 50mM 인산염 완충액을 플로우셀(86)을 통하여 순환시킨 후, 밸브(85)를 개폐하고, $P_{O_2} = 143mmHg$ 의 50mM 인산염 완충액을 플로우셀(86)을 통하여 순환시킨다. 이때 흐르는 전류-시간곡선을 제9도에 또 응답시간을 표 1에 나타낸다. 단 제9도는 산소농도측정장치의 시정수가 1초의 조건에서 관측된 곡선이다. 그리고 평탄부의 노이즈는

시정수를 5초 정도로 설정하면, 제거할 수 있는 것이다(제10도) .

실시예 2

본 실시예에서 사용한 산소센서의 구성모식도를 제11도에 나타낸다. 즉, 1번 0.5mm의 정방형의 단면을 갖고, 길이 3.0mm의 베이설.플레인.피롤리틱.그래파이트(BPG)의 "도전성기체로서, 이에 도전성접착제(2)(사이코론 B, 아미콘사제)에 의하여, 리이드선(3)을 접착하였다". 그 주위를 에폭시계 접착제(4) 및 내경 1mm의 테프론 튜브(5)로 피복하여 절연하고, BPG(1)의 단면만이 전극면이 되도록 하였다. 이 전극면에 메소-테트라(0-아미노페닐)코발트 포르피린 전해중합막(6)을 다음에 나타낸 전해 조건에 의하여 피복하였다.

전해액 조성

메소.테트라 (0-아미노페닐)코발트 포르피린 1mmol / l

과염소산나트륨 0. 1mol / l

용매 : 아세트니트릴

전해조건

상기 전해액 중에서, BPG전극을 작용전극, Ag/AgCl전극을 기준전극, 백금권선을 대향극으로 하여, 실온질소기류하에서 0.0V에서 1.8V(vs.Ag/AgCl)까지 3회 전위소인(소인속도 50mV/sec)한후, +1.8V에서 60분간 정전위 전해하였다.

BPG전극의 테프론 튜브(5)의 주위에 전해에 의하여 표면에 AgCl을 석출시킨 은 선(7)을 권취하여, 산소센서에 있어서의 기준전극 및 대향극으로 하였다.

이 BPG전극 및 Ag/AgCl전극을 전해액으로 하여, 10% 폴리비닐알콜수용액(8)(50mmol / l)의 pH 7.38 인 산염 완충액, 0.154mol / l의 NaCl을 함유)으로 채운 실리콘 튜브(9)(내경 2mm, 두께 2.5mm, 표면의 두께0.1mm)로 피복하고, 주위를 더모플러그(10), 우레탄계 접착제(19)로 고정절연하여, 산소센서(20)를 완성하였다.

시험예 4

실시예 2로 제작한 산소센서(20)에. 의만 산소분압의 측정회로의 예를 제12도에 나타낸다. 여기서 참고부호 21은 전해셀이고, 22는 피검액이며, 23은 마개이고, 24는 가스주입 튜브이고, 25는 0.6V 직류전원이고, 26은 직류 전류계이다. 이 측정회로를 사용하여 산소분압의 측정을 행하였다. 피검액(22)으로하여, 0.154mol / l의 NaCl을 함유하는 50mmol / l인산염 완충액을 사용하고, 이 용액을 가스주입 튜브(24)에 의하여 기지의 혼합비의 N₂와 O₂의 혼합가스로 포화시켜서, 산소분압을 변환하여 그 때 흐르는 전류치를 직류 전류계(26)로 측정하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타내며, 산소분압에 대한 전류밀도의 플롯을 제13도에 나타냈다. 양자의 사이에는 양호한 직선관계가 성립함을 인정할 수 있다. 그리고, 측정은 25±0.1°C에서 행하였다.

이 결과, 용존산소 분압은 전류법(전류밀도로서 나타난다)에 의하여 산출할 수 있다. 그리고, 각 온도에 있어서 수증기압을 고려하여 계산한 P_{O₂} (mmHg)와 혼합가스농도(용량%)와의 관계를 표 3에 나타낸다.

시험예 5

시험예 4에서 산소분압과 전류밀도와의 사이에 직선관계가 성립함을 인정할 수 있다. 이 산소센서에 서의 O₂의 환원반응이 O₂의 확산에 의하여 둘속되고 있다고 가정하면, 얻어지는 전류치는 코트렐(cottrell)의 식에 따라서 측정조건등을 고려하여 변형하면. 다음식으로 나타낸다

$$I = Aoe^{-1/(RT)} \cdot P_{O_2} + I_0$$

단, Ao, R은 정수, T는 절대온도, I₀는 잔여전류이다. 여기서, 이 직선의 경사를 슬로우프(Slope)와 치환하여 양변의 대수를 취하면,

$$\log(\text{Slope}) = A \cdot (1/T) + B \quad (1)$$

단 A=-1/R, B=logAo로 된다.

그러므로, 시험예 4와 같은 측정회로에 의하여 피검액의 온도를 15°C, 25°C, 30°C, 37°C, 40°C로 변환하여, 시험예 4와 같은 측정을 행한 결과, 표 4에 나타낸 바와같이 각 온도에 있어서 시험예 4와 같이 P_{O₂}와 전류밀도와의 사이에는 양호한 직선관계가 성립함을 인정하였다.

또, 그 직선의 경사 및 경사의 대수를 표 5에 취합하여 경사의 대수의 절대온도의 역수에 대한 플롯을 제14도에 나타냈다. 경사의 대수와 절대온도의 역수의 사이에는 양호한 직선관계가 성립하며, 전술한 이론식(1)에 합치함이 인정되었다.

다음에, 각 온도에서의 잔여 전류의 값을 표 6에 나타내며, 제15도에서 온도에 대하여 잔여 전류치를 플롯하였다(25±0.1°C인때의 잔여 전류는 제13도 참조).

그 결과, 잔여 전류는 온도의 함수로서, 다음식으로 나타낼 수 있음이 명백해졌다.

$$I_0 = C \cdot T_0 + D \dots \dots \dots \quad (2)$$

따라서, P_{O₂}와 전류밀도와의 관계는 다음과 같은 온도보상을 고려한 식으로 나타낼 수가 있다.

$$||| = e^{(A/T+B)} \cdot P_{O_2} + C \cdot T + D \dots$$

단, T는 절대온도, To은 섭씨온도이다.

이상의 관계를 사용함으로써 2조의 온도, 2조의 산소 분압의 계 4점에 있어서의 산소센서의 전류치 i1, i2, i3, i4를 측정하여 (1)식, (2)식에 대입하여 각 계수 A,B,C,D를 구함으로써 온도교정식(3)이 산출할 수 있음을 발견하였다.

시험예 6

각 측정온도(최저 2종의 다른 온도…… 예를들면, 15°C와 45°C)조건하에서 농도기지의 2종의 분압(예를들면, 15°C에서는 37.36mmHg와 134.50mmHg의 2점)에 있어서 산소센서의 전류밀도를 구하는 4점교정방법에 의하여 온도교정을 행한다. 다음에 구체적으로, 순서적으로 설명한다

교정에 사용한 4점의 조건(온도, 혼합가스 농도(용량%) 및 산소분압 P_{O_2} (mmHg) 및 4점에 있어서 실시한 산소센서의 산소환원 전류밀도(A/cm^2)을 표 7에 나타낸다 이들 값을 사용하여, 다음식

$$15^\circ\text{C} : I = \frac{i_2 - i_1}{P_{O_2-2} - P_{O_2-1}} \times P_{O_2} + I_0 \dots \quad (4-1)$$

$$45^\circ\text{C} : I = \frac{i_4 - i_3}{P_{O_2-4} - P_{O_2-3}} \times P_{O_2} + I_0 \dots \quad (4-2)$$

에 의하면 15°C 및 45°C에 있어서의 산소농도에 대한 전류밀도의 관계식을 구하면 각각

$$15^\circ\text{C} : ||| (A/cm^2) = 2.858 \times 10^{-7} \times P_{O_2}(\text{mmHg}) + 3.163 \times 10^{-6} \dots$$

(5)

$$45^\circ\text{C} : ||| (A/cm^2) = 5.406 \times 10^{-7} \times P_{O_2}(\text{mmHg}) + 4.148 \times 10^{-6} \dots$$

(6)

로 나타낸다. 이 (5)식 및 (6)식의 경사 및 절편을 시험예 5의 (1), (2)식에 대입하여 계수 A,B,C,D를 구하면,

$$A = 2.125 \times 10^{-2}$$

$$B = 2.188$$

$$C = 3.283 \times 10^{-8}$$

$$D = 2.571 \times 10^{-6}$$

로 되며, 본 산소센서의 교정식은 다음식으로 나타낸다.

$$||| = \exp(2.125 \times 10^{-2}/T + 2.188) \cdot P_{O_2} + 3.283 \times 10^{-8} \times T + 2.571 \times 10^{-6} \dots \quad (7)$$

교정식(7)을 사용한 30°C에 있어서의 온보상의 구체예를 다음에 나타낸다.

30°C에 있어서의 산소센서의 교정식은(7)식에, $T=30+273=303$ (K)를 대입하여 산출하면,

$$||| (A/cm^2) = 3.993 \times 10^{-7} \cdot P_{O_2}(\text{mmHg}) + 3.656 \times 10^{-6} \dots \quad (8)$$

로 나타낸다(제16도의 실선).

시험예 4와 같은 방법에 의하여, 30°C에 있어서의 산소센서의 환원전류 밀도를 측정한 실측치를 표 8에 나타냈으며, 제16도에 □인으로 플롯하였다. 이 결과, 30°C의 교정식(제16도의 실선)과 실측치와는 상관계수 0.999에서 양호하게 일치해 있으며, 교정식(3)을 사용하여 고정밀도로 온도보상할 수 있음이 명백해졌다.

시험예 7,8

온도 37°C, 25°C에 있어서도 같은 방법에 의하여 측정한 결과, 30°C와 같이 고정밀도로 온도보상할 수 있음이 확인되었다.

시험예 9

시험예 6에서 온도보상한 산소센서를 사용하여 측정액(pH 7.38, 50mM의 인산염 완충액 : 0.154M의 NaCl조정액)과, 제17도에 나타낸 플로우시트(액흐름속도 450ml/분)에 의하여 인공폐 장치의 순환계의 P_{O_2} 를 측정하였다. 여기서, 참고부호 170은 인공폐이고, 171은 항온조이고, 172는 열교환기이며, 173은 로울러펌프이고, 174는 리저버이고, 175는 산소센서(20)를 세트하는 플로우셀이고, 176은 폴라로그래픽 (PORAROGRAPH-Ic)전류계이고, 177은 산소농도 측정장치이며, 178은 연산처리장치이며, 폴라로그래픽 전류계(176)와 산소농도 측정장치(177)는 광파이버(179)로 연결되어 있다.

이때의 계중의 온도변화, 그때의 산소센서의 환원전류변화, 이를 P_{O_2} 로 환산했을때의 연속측정(혼

합가스압(변화시킨) 변화를 제18도(B), (C), (A)에 나타낸다. P_{O_2} 변화에 실험치(……선으로 나타냄)가 잘 합치해 있음이 명백해졌다. 따라서, 순환계에 의하여 본 산소센서가 사용될 수 있음이 확인되었다.

[표-1]

	도 달 시 간		
	$P_{O_2} = 0 \rightarrow 143 \text{ mmHg}$	$P_{O_2} = 143 \rightarrow 0 \text{ mmHg}$	
95% 응답	13.3초	100.4초	제 9 도로부터
99% 응답	27.1초	146.6초	제 9 도로부터

[표-2]

혼합가스농도(용량%)	0	5	12	18
$P_{O_2}(\text{mmHg})$	0	36.81	88.35	132.52
전류밀도(A/cm^2)	3.81×10^{-6}	1.667×10^{-5}	5.628×10^{-5}	5.120×10^{-5}

[표-3]

혼합가스농도 (용량%)	$P_{O_2}(\text{mmHg})$				
	15°C	25°C	30°C	37°C	45°C
0	0	0	0	0	0
5	37.36	36.81	36.41	35.64	34.41
12	89.67	88.35	87.38	85.55	82.57
18	134.50	132.52	131.07	128.33	123.33
수증기압	12.784	23.755	31.825	47.076	71.899

[표-4]

온도(°C)	$P_{O_2}(\text{mmHg})$	0	37.36	89.67	134.50
	I(A/cm^2)	3.622×10^{-6}	1.384×10^{-5}	3.038×10^{-5}	4.160×10^{-5}
25°C	$P_{O_2}(\text{mmHg})$	0	36.81	88.35	132.52
	I(A/cm^2)	3.81×10^{-6}	1.667×10^{-5}	3.628×10^{-5}	5.120×10^{-5}
30°C	$P_{O_2}(\text{mmHg})$	0	36.41	87.38	131.07
	I(A/cm^2)	4.03×10^{-6}	1.953×10^{-5}	3.915×10^{-5}	5.594×10^{-5}
37°C	$P_{O_2}(\text{mmHg})$	0	35.64	85.55	128.33
	I(A/cm^2)	4.12×10^{-6}	2.063×10^{-5}	4.322×10^{-5}	6.327×10^{-5}
45°C	$P_{O_2}(\text{mmHg})$	0	34.41	82.57	123.33
	I(A/cm^2)	4.084×10^{-6}	2.275×10^{-5}	4.486×10^{-5}	7.111×10^{-5}

[표-5]

온도(°C)	15	25	30	37	45
Slope($\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}^{-1}$)	2.867×10^{-7}	3.603×10^{-7}	3.847×10^{-7}	4.599×10^{-7}	5.405×10^{-7}
log(Slope)	-6.543	-6.443	-6.415	-6.337	-6.267

표 6

온도(°C)	15	25	30	37	45
절편(잔여전류) (A/cm^2)	3.62×10^{-6}	3.81×10^{-6}	4.03×10^{-6}	4.12×10^{-6}	4.08×10^{-6}

[표-6]

온도(°C)	15	25	30	37	45
절편(잔여전류) (A/cm ²)	3.62×10^{-6}	3.81×10^{-6}	4.03×10^{-6}	4.12×10^{-6}	4.08×10^{-6}

[표-7]

온도(°C)	15		45		
	혼합가스농도(용량%)	5	18	5	18
P _{O₂} (mmHg)		37.36	134.50	34.41	123.86
전류밀도(A/cm ²)		1.384×10^{-6}	4.16×10^{-6}	2.275×10^{-6}	7.111×10^{-6}

[표-8]

온도°C	혼합가스농도 (용량%)	0	5	12	18
	P _{O₂} (mmHg)	0	36.81	88.35	132.52
25	전류밀도(A/cm ²)	3.81×10^{-6}	1.677×10^{-6}	3.628×10^{-6}	5.120×10^{-6}
	P _{O₂} (mmHg)	0	36.41	87.38	131.07
30	전류밀도(A/cm ²)	4.03×10^{-6}	1.953×10^{-6}	3.915×10^{-6}	5.594×10^{-6}
	P _{O₂} (mmHg)	0	35.64	85.55	128.33
37	전류밀도(A/cm ²)	4.12×10^{-6}	2.063×10^{-6}	4.322×10^{-6}	6.327×10^{-6}
	P _{O₂} (mmHg)				

(57) 청구의 범위

청구항 1

도전성 기체와, 이 도전성 기체의 표면을 피복하는 전해 산화 중합막을 갖는 산소센서로서, 상기 전해 산화 중합막은 포르피린 화합물을 및 그 금속착체로부터 선택된 적어도 하나의 물질로써 됨을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 2

제1항에 있어서, 도전성 기체는 도전성 탄소임을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 3

제1항에 있어서, 포르피린 화합물은 메소위에 히드록시 방향족 유도체를 치환한 프로피린 화합물 및 메소위에 아미노 방향족 유도체를 치환한 포르피린 화합물로부터 선택됨을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 4

제1항에 있어서, 포르피린 화합물의 금속착체는 메소위에 히드록시 방향족 유도체를 치환한 포르피린의 금속착체 및 메소위에 아미노방향족 유도체를 치환한 포르피린의 금속착체로부터 선택됨을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 5

제1항에 있어서, 포르피린 착체는 Fe, Co, Ni임을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 6

제1항에 있어서, 포르피린 착체의 착형성하는 금속이 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 동, 루테늄, 로듐, 파라듐, 이리듐, 백금, 은, 금 등의 천이금속 또는 아연, 주석임을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 7

도전성 기체상에 포르피린 유도체 화합물 및 그 금속착체 화합물을 직접 피복한 산소전극과, 기준전극과, 상기 산소전극과 기준전극이 함침된 겔상 고분자 전해질과, 이 겔상 고분자 전해질을 피복하는 산소선택 투과막을 갖는 산소센서.

청구항 8

제7항에 있어서, 도전성 기체는 도전성 탄소임을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 9

제7항에 있어서, 포르피린 유도체는 메소형-페닐 유도체임을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 10

제9항에 있어서, 포르피린 착체의 착형성 하는 금속이 Fe, Co, Ni임을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 11

제9항에 있어서, 포르피린 착체의 착형성 하는 금속이 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 동, 루테늄, 로듐, 과라듐, 이리듐, 백금, 은 금등의 천이금속, 또는 아연, 주석임을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 12

제7항에 있어서, 포르피린 화합물을 메소위에 하드록시 방향족 유도체를 치환한 포르피린 화합물 및 메소위에 아미노 방향족 유도체를 치환한 포르피린 화합물로부터 선택됨을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 13

제7항에 있어서, 포르피린 화합물의 금속착체는 메소 위에 하드록시 방향족 유도체를 치환한 포르피린의 금속착체 및 메소 위에 아미노 방향족 유도체를 치환한 포르피린의 금속착체로부터 선택됨을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 14

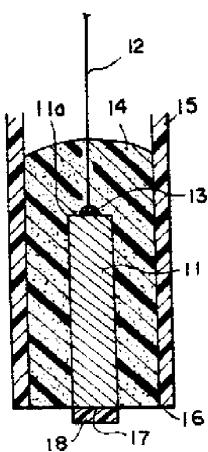
제7항에 있어서, 기준전극은 은/염화은 전극임을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 15

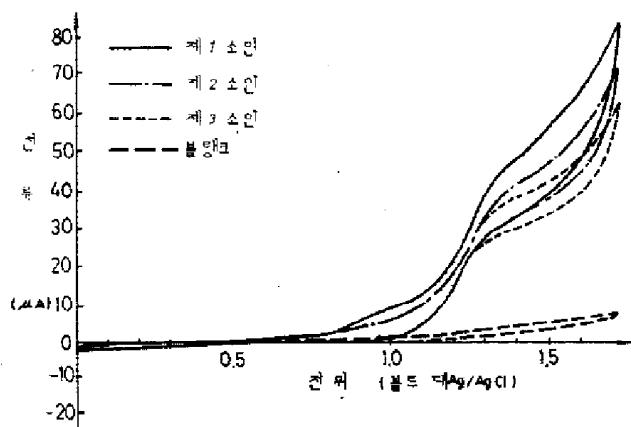
제7항에 있어서, 겔상 고분자 전해질은 인산염 완충액과 염화나트륨을 함유하는 폴리비닐알콜 수용액임을 특징으로 하는 산소센서.

청구항 16

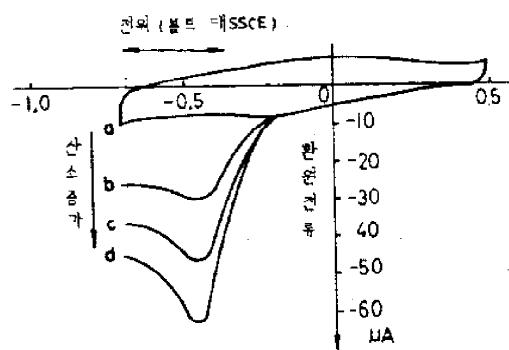
제7항에 있어서, 산소선택 투과막은 실리콘, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 테프론 등의 소수성 고분자막임을 특징으로 하는 산소센서.

도면**도면1**

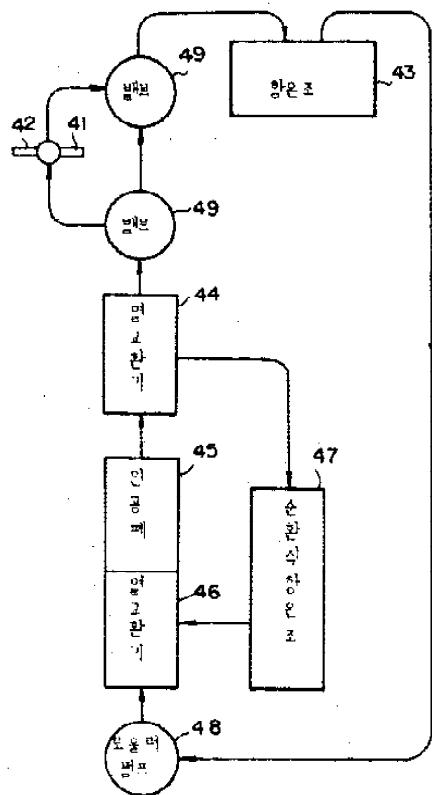
도면2



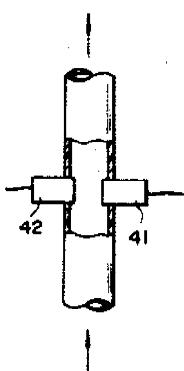
도면3



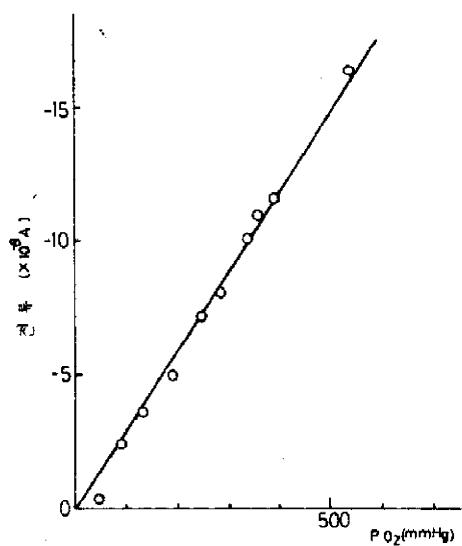
도면4



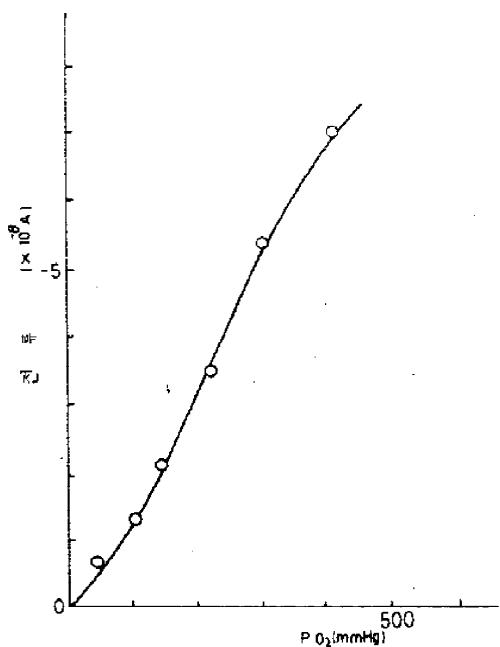
도면5



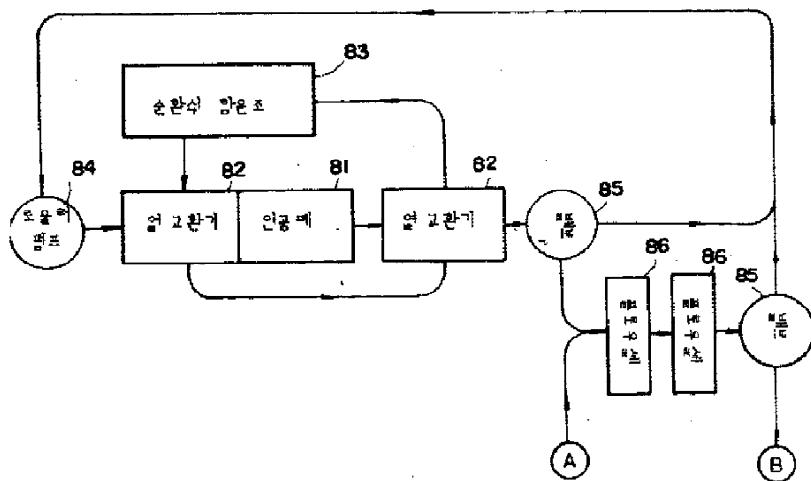
도면6



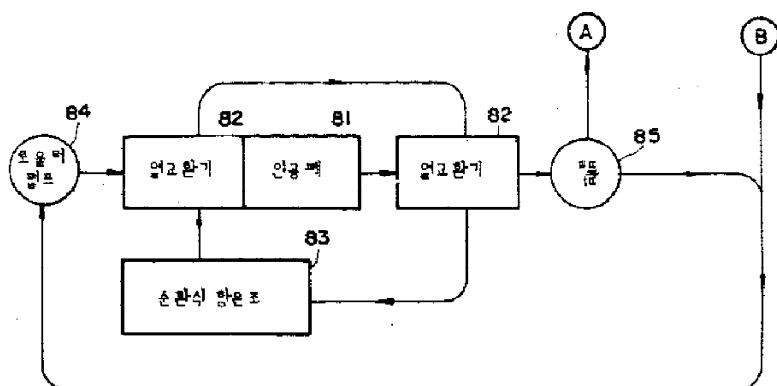
도면7



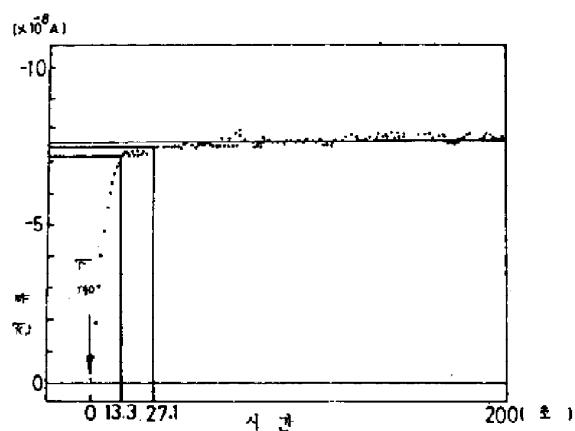
도면8A



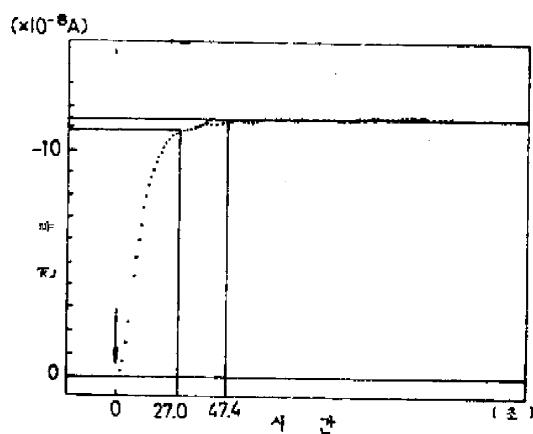
도면8B



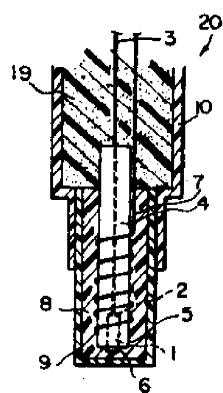
도면9



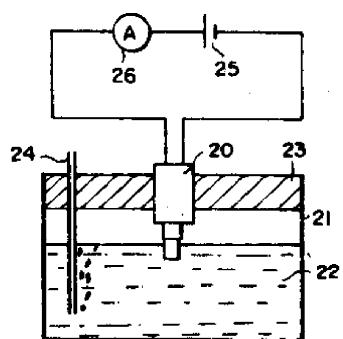
도면10



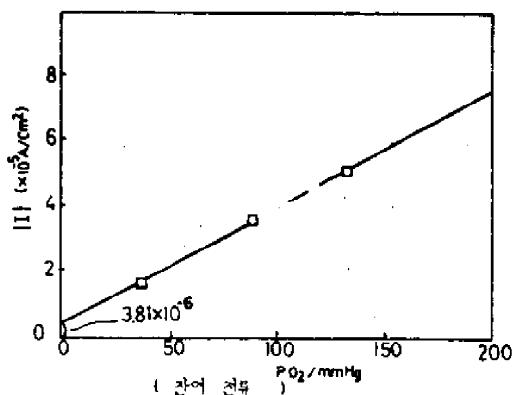
도면11



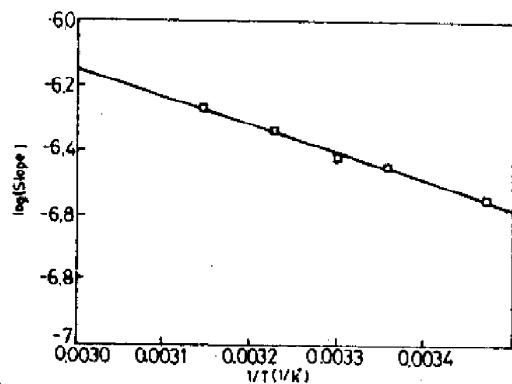
도면12



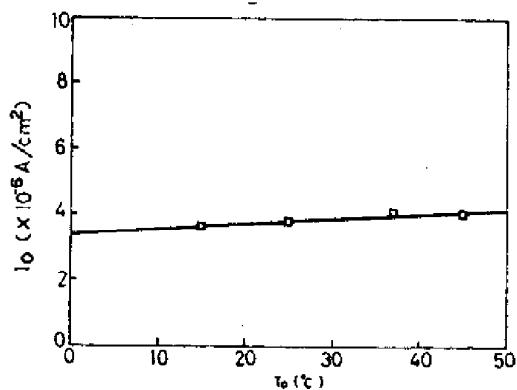
도면13



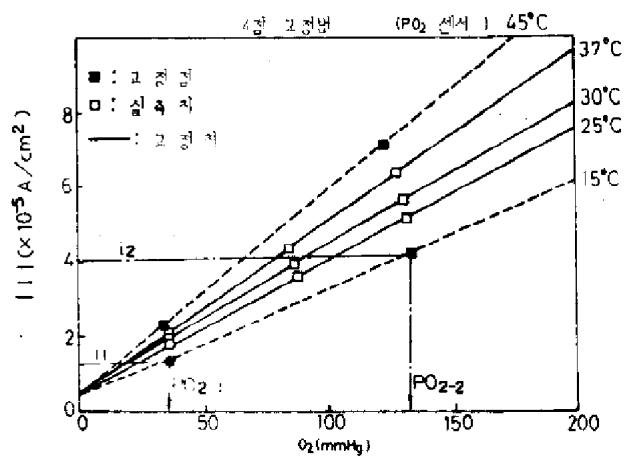
도면14



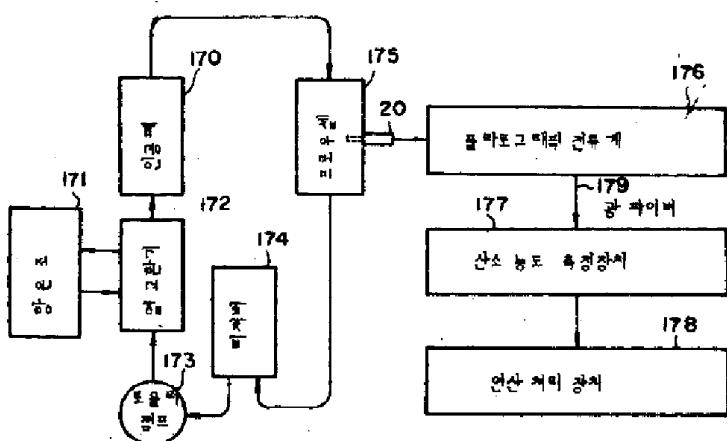
도면15



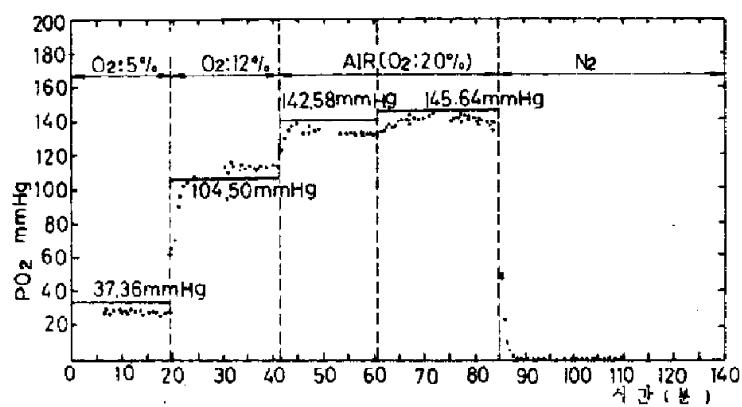
도면16



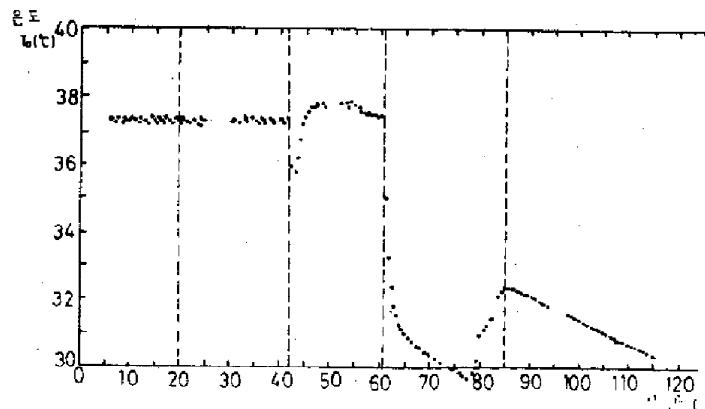
도면17



도면18A



도면 18B



도면 18C

