

## FPGA SoC를 이용한 네모파 전압전류법의 주파수 변화에 따른 계측 분석

이 재 춘\*

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

Lee Jaechoon

#### 〈Abstract〉

In the stripping scan square wave voltammetry (SV+SWV) polarography that is often used to analyze the concentration of heavy metals in water, we must measure the point where the faradic current that flows by the pure oxidation-reduction reaction at the electrode is greater than the capacitive current, the frequency cannot be too high. Therefore we wanted to find the frequency range that can be measured. In order to do this, we came up with a method to analyze the signal using FPGA SoC. With this method, the frequency of the square wave was increased from 10Hz to 400Hz by 10Hz, and the measuring time of the square wave was changed from 96.695% to 96.765% by 0.005% while 1600 experiments were conducted.

As a result, the frequency of the square wave maintained a stable area of potential-current within 320Hz and it was possible to measure the potential-current signal when calculating the measuring time within the frequency range of 96.7155%.

Key Words : FPGA, SoC, Polarography, Voltammetry, Heavy Metal Ion

### I. 서론

폴라로그래피는 수질의 중금속을 분석하는데 많이 사용하고 있는 방법이다. 폴라로그래피에는 여러 가지 방법이 제시되고 있으나, 근본적으로 좋은 방법은 -1,500mV에서 +400mV 범위 내에서 가능한 큰 전류량을 확보하는 것이다[1, 2, 3].

전기화학적으로 전압과 산화-환원종간의 관계는 식(1)의 네른스트 식으로 표현되며, 식(2)는 1기압 25°C의 표준상태에서 식(1)을 단순화 한 것이다.

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

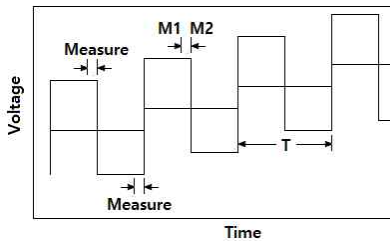
$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{Ox}{Red} \quad (2)$$

여기서 Ox는 산화체, Red는 환원체, E는 전극전위, E<sup>0</sup>은 표준전극전위, R은 기체상수, T는 절대온도, n은 이온의 원자가, a는 산화 환원체의 활성도, F는 패러데이상수이다. 따라서 전압을 변화시키면 용액에 존재하는 산화종과 환원종간의 비율인 농도비가 변한다. 이는 전자의 이동에 의한 것으로 전류를 측정하

\* 서일대학교 컴퓨터전자공학과 부교수

면 이 전자의 이동정도를 알 수 있다[3].

본 연구에서는 석출시간을 갖는 SV 벅김주사 방식에 네모파를 사용하여 전압-전류를 측정하였다. 이때 공급되는 네모파는 산화-환원을 빠르고 효과적으로 진행시킬 수는 있지만[4], 높은 부분과 낮은 부분이 교차하게 되어 이 교차 지점에서 전하전류가 발생하게 된다. 그러므로 순수한 산화-환원에 의하여 발생하는 페러디전류가 전하전류보다 커지는 경우의 전류만 측정하여야 하며, 이를 위해서는 <그림 1>과 같이 공급하는 펄스의 끝에서 측정하여야 한다[2].



<그림 1> 네모파 전압전류법에 사용되는 전위파형

이에 따라 네모파의 주파수가 40Hz일 경우에, 펄스차이 전위크기가 40mV 이내에서, 펄스의 높은 부분과 낮은 부분 끝의 M1 지점부터 M2 지점까지의 위치에서 유효한 전압-전류 신호를 측정하였으며, 펄스의 끝 96.7155% 지점에서 최적의 신호를 측정할 수 있었다[1].

적상수은전극은 적하수은전극과 달리 모세관현상, 자유낙하 등의 현상으로 불안정하게 수은을 매달고 있지 않고[5], 원하는 양을 원하는 시간만큼 붙들고 있기 때문에 계속 표면적을 유지할 수 있다[6, 7]. 그러므로 전압 파형을 원하는 주파수와 모양으로 만들어 공급하고, 전류를 원하는 위치에서 측정하여, 최적의 측정시간을 결정할 수 있다. 적하수은전극 시스템에서 네모파의 주파수(<그림 1>에서  $1/T$ )는 낙하시간(drop time)에 의존하는데 보통 낙하시간이 1~5초이므로 1개의 수은방울로 측정하는 DPP 방법에서는

최소 낙하시간 1초에 1회 측정(1Hz)하여 신호분석에 필요한 최소 1900개의 데이터를 얻으려면 상당한 분석시간이 필요하게 된다. 그러나 네모파 전압전류법을 이용하면 1개의 수은 방울에서 200Hz의 주파수에서도 측정이 가능하다[2]. 그러나 200Hz로 최대 5초간 1000개의 데이터를 확보할 수는 있겠으나, 이도 불안하게 매달린 수은 때문에 측정실패 확률이 높다. 적상수은전극 시스템과 작금의 반도체기술로 안정된 수은방울 상태에서 빠른 네모파를 공급할 수는 있다. 그러나 화학적 산화-환원 반응의 감도와 전하전류 감소가 이를 따르지 못하므로, 네모파의 주파수 크기와 측정위치의 변화에 따른 전압-전류를 측정하여 안정된 측정 범위를 분석할 필요가 있다.

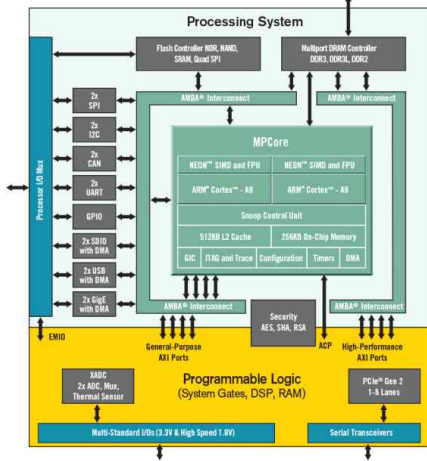
## II. 실험

### 2.1 실험장치의 구성

FPGA는 필요한 주파수와 모양으로 네모파 펄스를 만들 수 있고, 파형의 필요한 위치에서 전압-전류를 측정하기 위한 최적의 신호를 만들 수 있다.

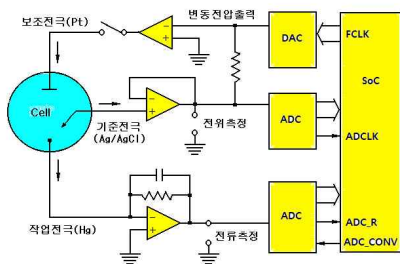
본 연구에서는 많이 사용하고 상대적으로 가격이 저렴한 Xilinx Zynq-7000 계열의 AP SoC(All Programmable System on Chip) XC7Z020을 사용하여 시스템을 구성하였다. 이는 듀얼 코어 ARM Cortex-A9 프로세서, FPGA 패브릭 및 주요 주변 장치를 하나로 통합한 칩이며, Design 툴은 Xilinx Vivado Design Suite을 사용하였다. <그림 2>는 Zynq-7000 AP SoC의 블록도이다[8, 9]. 또한 이 SoC를 이용한 시스템을 본인이 기 개발한 미량원소측정 시스템에 장착하였다.

이 실험장치는 적상수은전극을 갖고 있는 반응셀 및 주변장치를 갖고 있다[1, 7]. 반응셀은 폴라로그라피 분석을 행하는 전기화학적 용기로 속에 3개의 전



<그림 2> Zynq-7000 AP SoC의 블록도

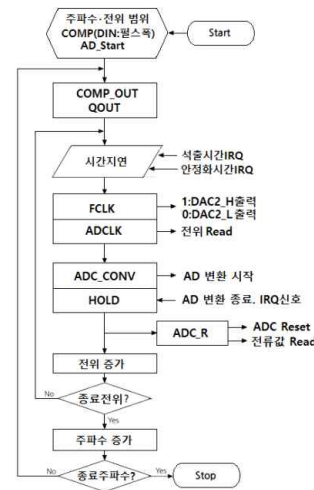
극이 들어 있는 모양이다. 전극은 기준전극, 보조전극, 작업전극으로 되어 있으며, 본 연구에서 기준전극은 Ag/AgCl(sat. 3M KCl) 전극을 사용하였고 보조전극은 백금선을 사용하였다. 작업전극은 서론에서 설명한 바와 같이 적상수은전극을 사용하였다. 수은은 hamilton Gastight® 1700/1000 series 100 $\mu$ l 시린지를 정밀 스테핑모터로 제어하여 공급하였다. 본 실험 장치의 산화 환원 전압범위는 -1,200mV에서 0mV이고 전류는 10nA에서 30,000nA까지 측정할 수 있게 구성하였다. <그림 3>은 셀과 SoC 주변회로의 블록도이다.



<그림 3> 셀과 SoC 주변회로의 블록도

## 2.2 FPGA SoC를 이용한 신호설계

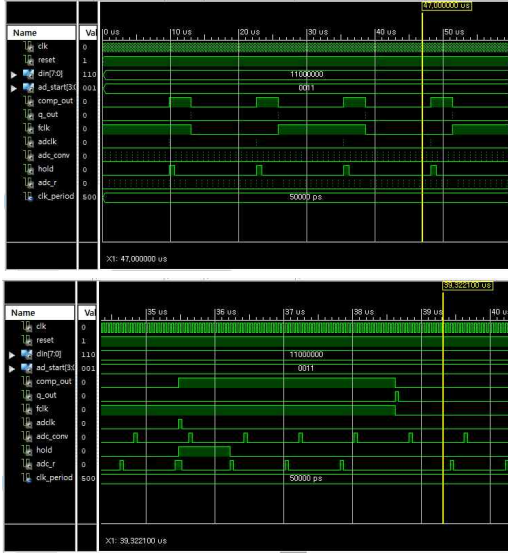
<그림 4>는 폴라로그래피의 반응셀에 전원을 공급하고 전압-전류를 계측하기 위하여 FPGA에서 만드는 신호의 역할과 만들어지는 순서를 설명하는 신호 흐름도이다.



<그림 4> FPGA SoC 내부의 신호흐름

SoC에서는 120초 석출 후 10초간 안정화를 거치고, COMP\_OUT와 QOUT 신호를 만든다. 이들 신호는 입력받은 주파수와 펄스폭의 Duty를 결정하는 COMP(DIN) 값으로 만들어진다. COMP\_OUT는 전압-전류 계측 가능시간(High)을 결정하며, QOUT는 FCLK를 만들고 FCLK는 DAC소자를 거쳐서 <그림 1>과 같은 네모파를 만든다. 이때 펄스차이 전위값 크기를 고려하여 DAC소자에 변동전위를 출력한다. COMP\_OUT는 AD\_Start 입력값에 의하여 ADC\_CONV 신호를 만든다. ADC\_CONV는 DAC소자에 보내는 AD시작 트리거 신호이며, HOLD 범위 내에서 전압-전류를 계측한다. 그림에서 COMP\_OUT의 High 구간이 패러디전류가 전하전류보다 커지는 구간이다.

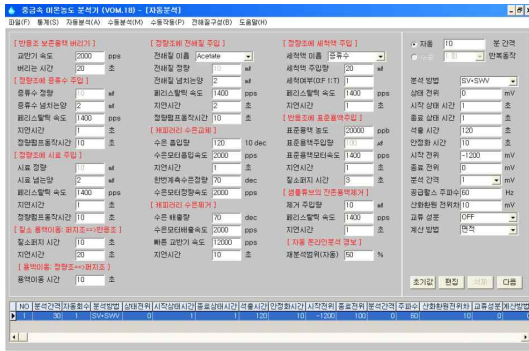
<그림 5>는 FPGA SoC에서 만들어지는 신호의 Test Bench 시뮬레이션 신호이며 디스플레이 편의상 DIN 입력신호를 16비트에서 8비트로 축소하였고, 아래부분은 확대한 신호이다.



<그림 5> FPGA SoC에서 만들어지는 신호의 Test Bench

### 2.3 실험 방법

실험의 기본적인 분석조건은 <그림 6>과 같으며, 검출대상 중금속은 Zn, Cd, Pb 이며 동시에 측정한다.

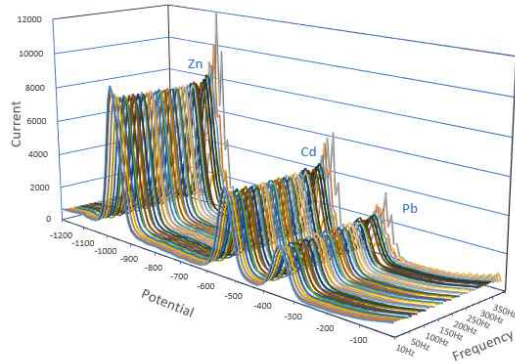


<그림 6> 실험의 분석조건

네모파의 주파수를 10Hz에서 400Hz까지 10Hz씩 증가시키며, 네모파 한 주기내의 계측지점은 96.695%에서 96.765% 지점까지 0.005%씩 변화시키며, 1600회의 실험을 하였다. 이때 펄스차이 전위값은 10mV로 하였다.

### III. 결과 및 고찰

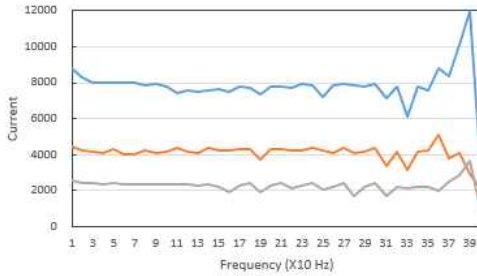
<그림 7, 8, 9>는 계측지점을 네모파 한주기내의 96.7155% 지점에서 측정한 그림으로, <그림 7>은 주파수를 10Hz에서 400Hz까지 10Hz씩 증가시키며 전압을 -1,200mV에서 0mV까지 공급하며 측정한 전압-전류 곡선이며, Zn, Cd, Pb 이온이 검출된 그래프이다.



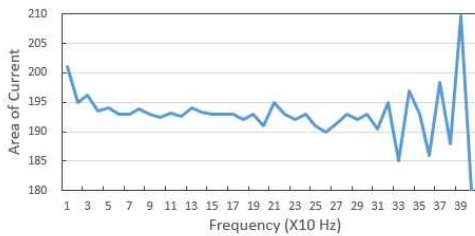
<그림 7> 주파수 변화에 따른 Zn, Cd, Pb 전압-전류 곡선

<그림 8>도 주파수를 10Hz에서 400Hz까지 10Hz씩 증가시키며 측정한 Zn, Cd, Pb의 피크전류 변화곡선이다.

<그림 8> 주파수 변화에따른 Zn, Cd, Pb 피크전류의 변화



<그림 8> 주파수 변화에 따른 Zn, Cd, Pb 피크전류의 변화

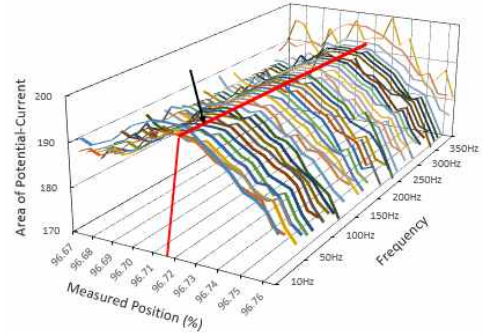


<그림 9> 주파수 변화에 따른 Zn의 전류량

<그림 9>는 주파수 변화에 따른 Zn의 전류량(봉우리 면적) 변화를 보여주는 그래프이다. Cd, Pb도 Zn의 전류량과 유사한 패턴을 나타기 때문에 생략하였다.

<그림 8>의 피크전압은 주파수가 20Hz에서 320Hz 범위에서  $\pm 5\%$  이내의 표준편차를 보이며, <그림 9>의 전류량도 주파수가 20Hz에서 320Hz범위에서  $\pm 4\%$  이내의 표준편차를 보이며 안정적이다. 20Hz보다 적어지면 수은방울이 오염되는 관계로 오차가 커지고 의미없는 값이 측정되었다.

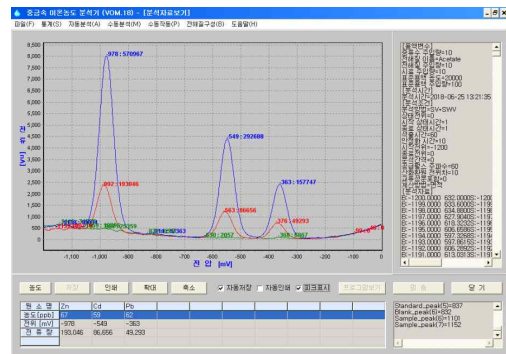
<그림 10>은 주파수를 10Hz에서 400Hz까지 10Hz씩 증가시키며, 계측지점을 96.695%에서 96.765%지점까지 0.005%씩 변화시키며 측정한 전압-전류 곡선에서 Zn의 전압-전류량을 나타낸 것이다. 이 역시 Cd, Pb도 Zn의 전류량과 유사한 패턴을 나타기 때문에 생략하였다.



<그림 10> 주파수와 측정지점 변화에 따른 Zn의 전압전류량

<그림 10>에서 봉우리 부분에 선으로 표시한 부분이 주파수를 10Hz에서 400Hz까지 10Hz씩 증가시키며, 네모파 한주기내의 96.7155% 지점에서 측정한 Zn의 전압-전류량을 나타낸 것이다. 주파수는 20Hz에서 320Hz 범위 내의 어떤 값을 갖더라도 전류량은 96.7155% 지점 부근에서 최대값인 것을 나타낸다.

<그림 11>은 펄스차이 전위값을 10mV로 하고, 주파수를 60Hz로 설정하고, 네모파 한주기내의 96.7155% 지점에서 전압전류를 측정하여 Zn, Cd, Pb의 농도를 분석한 실제 화면이다. 봉우리는 위에서부터 순서대로 샘플, 표준용액, 버퍼를 나타낸다. <그림 11>은 <그림 10>의 화살표 지점에서 측정한 그래프이다.



<그림 11> 전압전류 측정에 의한 Zn, Cd, Pb의 농도분석

## V. 결론

수질의 중금속을 분석하기 위하여 벅김주사 네모파 전압전류법(SV+SWV) 폴라로그래피를 사용하였다. 이 때 전극에서 순수한 산화-환원 반응에 의하여 흐르는 패러디전류가 전하전류보다 커지는 지점을 계측해야하기 때문에 주파수를 너무 크게 할 수 없다. 그래서 계측가능한 주파수 범위와 최적의 계측지점을 찾고자 하였다.

이를 위하여 FPGA Soc를 이용하여 신호를 분석하는 방법을 설계하여, 네모파의 주파수를 10Hz에서 400Hz까지 10Hz씩 증가시키며, 네모파 한주기내의 계측지점을 96.695%에서 96.765% 지점까지 0.005%씩 변화시키며, 1600회의 실험을 하였다.

그 결과 네모파의 주파수가 20Hz에서 320Hz 범위에서 안정적인 전압-전류 크기를 유지하였으며, 이 주파수 범위 내에서 한 주기내의 계측지점은 96.7155% 지점 부근에서 계측할 경우에 최적의 전압-전류 신호를 계측할 수 있었다.

이러한 결과는 새로운 폴라로그래피를 위한 하드웨어 설계에 도움이 되리라고 생각하며, 본 연구에서 찾은 주파수 범위와 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. 또한 SoC를 이용한 이러한 방법과 실험은 새로운 폴라로그래피 시스템을 개발할 경우에 시스템의 특성을 결정하는 방법으로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

## 참고문헌

[1] 이재춘, "FPGA를 이용한 네모파 전압전류법의 계측시간 분석," 디지털산업정보학회 논문지, 제

- 12권, 제4호, 2016, pp. 25-31
- [2] 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.
- [3] 김일광 · 박성우, "전압전류법(Voltammetry)의 분석적 응용," *Analytical Science & Technology*, Vol.9, No.4, 1996, pp. 93-109.
- [4] 이수정 · 한영희, "네모파 전압전류법에 의한 Cimetidine 주사액의 정량분석," *Analytical Science & Technology*, Vol.23, No.1, 2010, pp. 68-73.
- [5] 이경애 · 최규원, "매달린 수는 방울에서 나타나는 폴라로그래피의 극대 현상에 관한 연구," *The Korean Society of Analytical Sciences*, Vol.1, No.1, 1988, pp. 3-9.
- [6] 양재봉 · 정병주, "적상 수은전극 시스템," 대한민국특허청, 특허번호 0265023, 2000.
- [7] 이재춘 · 전병성, "유리탄소전극과 적상수은전극을 이용한 미량원소측정시스템과 그의 전자시스템 및 제어방법," 대한민국특허청, 특허번호 10-0485988, 2005.
- [8] Xilinx, "<https://www.xilinx.com/products/silicon-devices/soc/zynq-7000.html>", Xilinx, 2018.
- [9] 최현준 · 장석우, "FPGA를 이용한 디지털 계측 시스템의 설계 및 구현," 디지털산업정보학회 논문지, 제9권, 제2호, 2013, pp. 55-61.

■ 저자소개 ■



이 재 춘  
(Lee Jaechoon)

1997년 9월~현재  
서일대학교 컴퓨터전자공학과  
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 : 2018년 11월 19일
수정일 : 2018년 11월 29일
게재확정일 : 2018년 12월 4일