

디지털신호처리기법을 이용한 중금속이온농도 결정의 SWSV 신호분석*

이 재 춘**

The SWSV signal analysis for decision of heavy metal ion concentration using digital signal processing method

Lee, Jae choon

〈Abstract〉

Polarography is a subclass of voltammetry where the working electrode is a dropping mercury electrode. More, I developed the experiment for raising up mercury electrode. In Voltammetry, information about an analyte is obtained by measuring the current as the potential is varied at oxidation-reduction reaction.

A plot of current vs. potential in a polarography experiment shows the current oscillations corresponding to the drops of Hg falling from the capillary. The drops growth causes capacitive and faradic current. These changing current effects combined with experiments where the potential is continuously changed can result in noisy traces.

The raising up type improved upon the method of dropping in hardware. In reduction of the noise, moving average smoothing method have been used. But the other procedure is introduced based on Fourier transformation. So FFT and IFFT engine was implemented and installed in my experiment. However, after experimentation, peak height as the measuring parameter gave a good linear relationship to concentration. The resolution of potential peaks of various kinds, using Zn and Cu as the example, was improved using the smoothing method.

Key Words : Polarography, Voltammetry, Dropping mercury electrode, Heavy metal measuring

I. 서론

우리나라에서도 환경오염에 대한 관심이 높아지면서 환경의 사회 경제적 가치가 얼마나 중요한가는 거론할

필요가 없을 것이다.

수질환경 중금속분석 장비로는 ICP(Inductively Coupled Plasma), AAS(Atomic Absorption Spectroscopy), ILC(Ion Liquid Chromatography), 플라로그래피(Polarography) 등이 있으나 플라로그래피 이외의 장비는 시료의 전처리 난이, 긴 분석시간, 분석 전문가 필요

* 본 논문은 2006학년도 서일대학 학술연구비에 의해 연구되었음.

** 서일대학 컴퓨터전자과 부교수

등의 이유 때문에 사용이 번거로울 뿐 아니라 기기가 고가(高價)이다. 따라서 상대적으로 저렴하며, 정확도에서도 ICP, AAS, ILC 등에 비하여 떨어지지 않는 폴라로그래피가 수질의 중금속을 측정하는데 널리 이용되고 있다.

폴라로그래피는 기본적으로 화학적인 산화환원반응에서 일어나는 극미세 전압과 전류를 측정하고, 이를 표준시료 값과 비교하여, 수질에 포함된 기준 전압대의 이온을 판단하고, 이때 측정된 전류의 크기로 농도를 결정하는 것이다. 그런데 전자적으로 계속되는 전압-전류 신호는 작게는 수 μ V, 수 μ A에서 크게는 수V, 수백mA까지 측정하여야 한다. 그러므로 전압-전류 증폭의 범위를 10^6 배까지 변동시키며 측정하여야 하며, 이때 얻어진 신호에는 필연적으로 수많은 리플이 발생할 수밖에 없다. 이렇게 얻어진 신호에서 이온농도를 결정하기 위하여 전압-전류 그래프에서 피크점과 면적을 구하는 절차가 필요하며, 피크점과 면적이 이온의 종류와 농도를 결정하는 결정적인 값이 된다.

이에 지금까지 가장 많이 이용되는 방법은, 전압-전류 데이터를 잡음 절단(rounding cut)하고 그래프를 사다리꼴로 스무싱(smoothing) 분석하여 면적을 계산하는 방법이었으나, 이로 인한 재현정밀 오차가 많이 발생하고 있는 것이 현실이다. 그러므로 가능하면 빠르고 정확하게 리플을 없애고 정확하게 전압-전류 그래프에서 피크점과 면적을 구하는 방법이 계속 연구되어 왔다.

본 연구에서는 폴라로그래피의 전압-전류를 측정하여 자료를 얻고, smoothing processing 기법과 low pass filtering 디지털 신호처리 기법을 이용하여, 얻은 자료를 재처리하고자 한다. 또한 이 기법들을 본인이 개발하여 발명특허를 획득한 중금속이온농도 측정 장치(주. 디스크프코리아 Voltanics)[1]에 장착하여 구현하고, 두 자료를 비교 검토하여 디지털 신호처리 기법이 중금속이온농도 측정기의 성능을 향상시킬 수 있음을 입증한다.

II. 본론

2.1 폴라로그래피

폴라로그래피는 기본적으로 산화환원반응에서 일어나는 극미세 전압과 전류를 측정하고, 이를 표준값과 비교하여, 수질에 포함된 기준 전압대의 이온을 판단하고, 이때 측정된 전류의 크기로 농도를 결정하는 것이다.

폴라로그래피는 각 중금속 이온과 버퍼의 화학적인 산화환원반응으로 전압-전류를 측정하는 DP(DC Polarography), NPP(Normal Pulse Polarography), DPP(Differential Pulse Polarography), SWV(Square Wave Voltammetry), SV(Stripping Voltammetry) 방식과 셀에 정전류를 공급하며 산화환원반응으로 전압-전류를 측정하는 CCSA(Constant Current Stripping Analysis), PSA (Potentiometric Stripping Analysis)방식으로 구별할 수 있다.

여기서 DP, NPP, DPP, SWV, SV 방식은 Height를 유지하면서 전압 펄스를 반응 셀에 공급하여 전압이 올라가기 직전이나 떨어지기 직전에 전류를 측정하는 방식이며, CCSA, PSA 방식은 극미세 정전류를 공급하여 서서히 변화하는 전압에서 순간적으로 변하는 전류를 측정하는 방식으로[3], 공급되는 주파수와 Height크기 및 전류 측정 시점을 효율적으로 선택하여 발생하는 리플을 예측하고 억제하였다. CCSA, PSA 방식은 하드웨어 구현방법이 다르므로 다음연구에서 채택하고, 본 연구에서는 SWV와 SV 방식을 동시에 구현하는 방법으로 SWSV(Square Wave Stripping Voltammetry) 방식을 채택하였다.

2.2 실험장치의 구성

실험장치는 앞에서 설명한 바와 같이 본인이 개발한 중금속이온농도 측정장치[1]를 이용하였으며, 본 연구를 위하여 이를 <그림 1>과 같이 재구성 하였다.

(exponential low pass filter)기법이 있다. 이들 신호처리 기법은 원하지 않는 잡음을 제거하는 것으로 시간영역에서 데이터를 수집하여, 주파수영역에서 고속 푸리에변환(FFT: Fast Fourier Transform)하여 절단주파수(cut off frequency)를 제거하며 이를 다시 역 고속 푸리에변환(IFFT: Inverse Fast Fourier Transform)하여 시간영역에서 표현하여야 한다.

구형 저역통과필터 신호처리 기법은 신호에 관한 정보가 적을 때 높은 주파수 영역에서 계수를 결정하는 것이 쉬우며, 수식은 다음과 같이 표현된다.

$$H(\mu) = \begin{cases} 1 & |\mu| \leq \mu_0 \\ 0 & |\mu| > \mu_0 \end{cases} \dots\dots\dots (3)$$

여기서 $H(\mu)$ 는 필터함수이다.

지수형 저역통과필터 신호처리 기법은 구형 저역통과필터보다 역변환 후 모서리부분이 좀더 부드럽게 되는 효과를 나타내며 그 수식은 다음과 같이 표현된다.

$$H(\mu) = \begin{cases} 1 - \log(\mu/\mu_0) & |\mu| \leq \mu_0 \\ 0 & |\mu| > \mu_0 \end{cases} \dots\dots\dots (4)$$

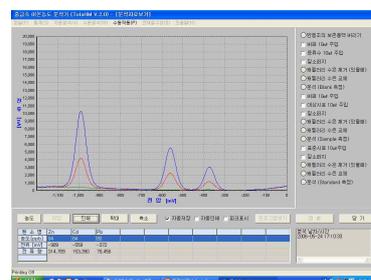
여기서 $H(\mu)$ 는 필터함수이다[2, 4].

III. 실험결과 및 검토

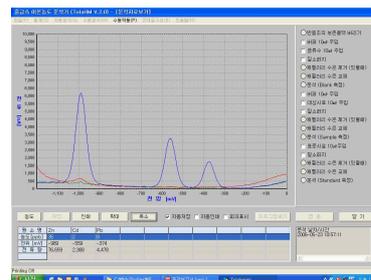
본 연구를 위하여 2006년 5월2일부터 7월7일까지 약 2달간 국내 전자제품 공장의 폐수처리장에서 위에 설명한 폴라로그래피 중금속이온분석기 실험장치를 설치하여 약 2개월간 실제 데이터를 확보하였다. <그림 5>는 분석 조건이며, 검출대상 중금속은 Zn, Cd, Pb, Cu 이다. <그림 6>부터 <그림 13>까지의 그래프는 실제 검출자료이며, 다음과 같은 유형으로 분류되었다.



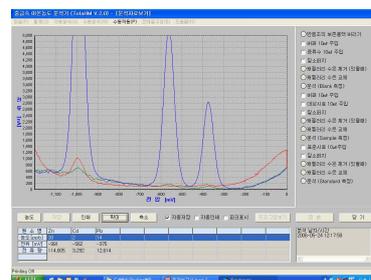
<그림 5> 분석조건



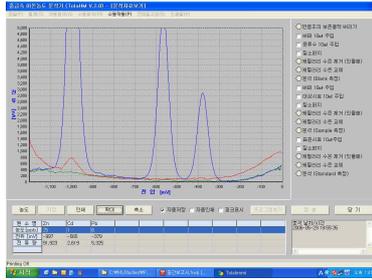
<그림 6> 정상적인 경우



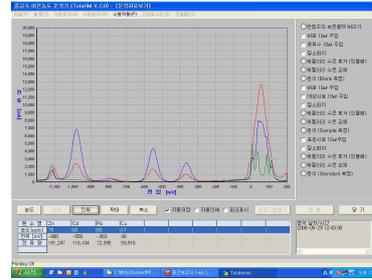
<그림 7> Zn 앞에서 심한잡음이 있는 경우(Sample>Blank)



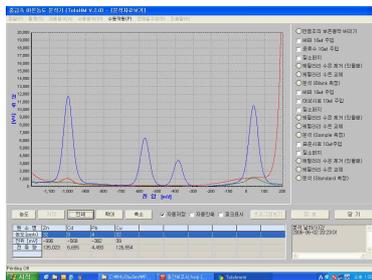
<그림 8> Zn 앞에서 심한잡음이 있는 경우(Sample<Blank)



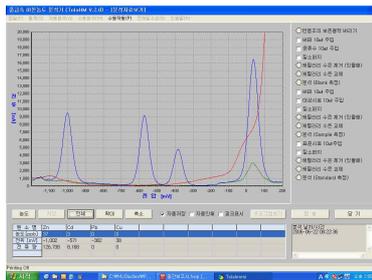
<그림 9> Zn STD 내부에 잡음피크가 있는 경우



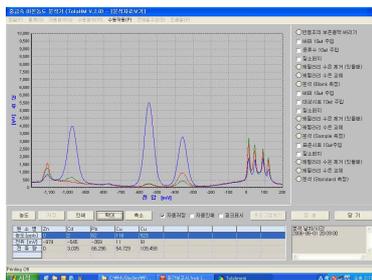
<그림 13> Cu Sample이 잡음만으로 검출된 경우



<그림 10> Cu STD 내부에 여러개 피크가 검출된 경우



<그림 11> Cu Sample이 변곡피크로 검출된 경우



<그림 12> Cu Sample이 주기적인 잡음으로 검출된 경우

위의 8가지 경우를 전압-전류 그래프의 피크점과 면적 찾는 기법에, 스무싱 기법으로는 이동 평균 스무싱 분석과 다항식 스무싱 기법에 별 차이가 없었기 때문에 이동 평균 스무싱 분석으로 면적을 계산하여 농도를 분석하였다. 또 같은 조건으로, 위의 8가지 경우를 FFT와 IFFT를 이용하는 신호처리 기법에서도 구형 저역통과필터나 지수형 저역통과필터 기법이 절단 주파수(cutoff frequency)가 20 정도에서는 별 차이가 없었기 때문에 지수형 저역통과필터 신호처리 기법을 이용하여 면적을 계산하여 농도를 분석하였다. 실험을 진행한 공장의 폐수처리장에서 Cu는 거의 검출되지 않은 관계로 본 연구의 검토 대상에서 제외하였다. 농도계산을 위한 면적 비교는 <표 1>과 같다.

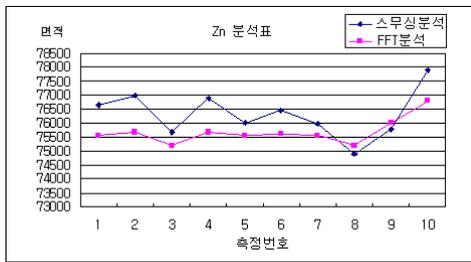
<표 1> 농도계산을 위한 면적 비교표

Zn	1	2	3	4	5	6	7	8
스무싱 분석	314,789	76,659	114,605	91,923	135,023	126,738	0	191,247
FFT분석	314,235	75,567	115,889	90,356	135,287	126,982	0	190,299

Cd	1	2	3	4	5	6	7	8
스무싱 분석	153,390	2,388	3,292	2,619	6,655	8,168	3,035	116,104
FFT분석	155,398	2,377	3,121	2,832	6,672	8,210	3,121	115,293

Pb	1	2	3	4	5	6	7	8
스무싱 분석	78,456	4,478	12,614	5,325	4,493	0	66,296	72,395
FFT분석	78,210	4,239	13,109	5,421	4,234	0	66,199	73,109

다음은 <그림 7>의 Zn 앞에서 심한잡음이 있는 경우 (Sample>Blank)를 10회 반복하여 분석[5, 6]한 결과로 FFT 분석이 더욱 정확하다는 것을 보인다.



<그림 15> Zn 면적 분석 비교

IV. 결론

플라로그래피는 기본적으로 산화환원반응에서 일어나는 극미세 전압과 전류를 측정하고, 이를 표준값과 비교하여, 수질에 포함된 기준 전압대의 이온을 판단하고, 이때 측정된 전류의 크기로 농도를 결정하는 것이다.

여기서 SWV, SV 방식은 Height를 유지하면서 전압 펄스를 반응셀에 공급하면 전압이 올라가기 직전이나 떨어지기 직전에 전류를 측정하는 방식으로, 공급되는 주파수와 Height크기 및 전류측정 시점에 따라 필연적으로 리플이 발생한다. 이 리플 때문에 신호 크기를 측정하는데 오차가 많이 나타나게 된다.

이 오차를 줄이는데 기본적으로 스무싱 방법을 사용하였으나, 이는 저역통과 필터와 같이 생각 할 수 있기 때문에 지금은 신호처리 기법이 이용되고 있다.

본 연구에서는 본인이 기 개발한 중금속이온농도 측정 장치에 FFT와 IFFT 처리를 위한 신호처리장치를 장착하여 국내 전자제품 공장의 폐수처리장에서 실제 실험하여 자료를 확보하고, 스무싱 기법과 신호처리 기법을 이용하여 얻은 자료를 재처리하였다. 그 결과 FFT나 IFFT를 이용한 신호처리 기법이 좀더 재현정밀이 우수한 분석결과를 보였다.

앞으로 FFT나 IFFT의 신호처리 시간을 단축하는 알고리즘을 개선한다면 실시간 처리도 가능할 것이며, 이는 플라로그래피를 이용하는 중금속이온측정기의 정확도 향상과 재현정밀도 향상에 크게 이바지할 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] 이재춘, "유리탄소전극과 적상수은전극을 이용한 미량원소측정시스템과그의 전자시스템 및 제어방법," 특허번호 10-0485988, 2005.
- [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] Bard, Allen J., Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and applications*(2 ed), Wiley, 2000.
- [4] A. Savitzky, M. J. E. Golay, "Signal enhancement of potentiometric stripping analysis," *analytica chimica acta*, Vol. 36, 1964, pp. 15-26.
- [5] 임계탁 · 이두수, *이산신호처리*, 대영사, 1998.
- [6] 이채욱, *최신 디지털 신호처리*, 북스힐, 1999.

■ 저자소개 ■



이 재 춘
Lee, Jae Choon

1997년 9월~현재
서일대학 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 : 2009년 10월 9일
수정일 : 2009년 월 일
게재확정일 : 2009년 11월 15일