

# 수정진동자에 의한 유기 가스의 응답 특성

◦ 최 응성\*, 신 훈규\*, 장 상목\*\*, 권 영수\*, 장 정수\*, 배 진호\*\*

\* 동아대학교 공과대학 전기공학과

\*\* 동아대학교 공과대학 화학공학과

\* 경북산업대학교 공학부 전기공학과

\*\* 영남대학교 공과대학 전기공학과

## The Response Characteristics of Organic Chemical Vapors by using Quartz Crystal Resonator

◦ Yong-Sung Choi\*, Hoon-Kyu Shin\*, Sang-Mok Chang\*\*

Young-Soo Kwon\*, Jeong-Soo Chang\*, Jin-Ho Bae\*\*

\* Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.

\*\* Dept. of Chemical Eng., Dong-A Univ.

\* Dept. of Electrical Eng., Kyung Pook San Up Univ.

\*\* Dept. of Electrical Eng., Yeung-Nam Univ.

### Abstract

We investigated the responses of six types of lipid-coated AT-cut quartz crystal resonators to chemical vapour sensors. The responses of quartz crystal at 9 MHz coated with phosphatidylglycerol (PG), phosphatidylinositol (PI), phosphatidylethanolamine (PE), phosphatidylserine (PS), and lipid A (LA) were obtained for amyl acetate, acetoin, menthone and other organic gases which showed different affinities for each lipid. The identification of odorants depending on the species of lipid used for coating is discussed in terms of the normalized resonant frequency shift pattern.

### 1. 서론

Sauerbrey<sup>1)</sup>가 수정진동자 표면에 누적된 물질의 양과 주파수 변화와의 실험적 관계식을 발표한 이후, 수정진동자를 이용한 연구가 많은 관심의 대상이 되고 있다<sup>2~3)</sup>. 수정진동자 표면에 누적된 물질의 양과 공진주파수와의 관계는 다음과 같다.

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 \cdot F^2 \cdot \Delta m \cdot A^{-1} \quad (1)$$

여기서  $\Delta F$ 는 수정진동자에 누적된 양에 의한 주파수변화 (Hz),  $F$ 는 수정진동자의 공진주파수 (MHz),  $m$ 은 수정진동자 표면에 누적된 물질의 양 (g) 및  $A$ 는 누적된 면적 ( $\text{cm}^2$ )이다.

수정진동자는 기-액상 분석에 주로 응용되고 있는데, 피막된 수정진동자가 가스 검출에 이용될 수 있다는 King<sup>2)</sup>의 제의가 있은 후, 수정진동자를 이용한 가스센서의 많은 연구가 이루어져 왔다<sup>3)</sup>. 그러나, 모든 종류의 냄새를 검출하는 다양성을 갖는 후각 시스템과는 달리, 선택적인 피막으로 특별한 냄새를 검출하는 것이 대부분이었다. 최근에 array 센서의 출력 패턴으로부터 냄새 종류 인식의 중요성이 후각을 모방하는 모델로서 제안되었다<sup>4)</sup>.

후각의 냄새 수용에 대해서는 아직 알려져 있지 않지만, Nomura<sup>5)</sup> 등은 냄새 검출용으로 후각 세포에서 지질의 중요성을 강조하였다. 이들은 지질층의 지질 자체가 냄새에 선택성은 갖

지 않아도 후각 세포에서 냄새 검출로 작용한다고 가정하였다. 또한 냄새의 패턴 인식 메커니즘이 이를 가설로서 구별될 수 있었다고 결론지었다.

본 논문에서는 지질이 피막된 6채널 수정진동자의 유기 가스 응답을 분석하였다. 유기 가스의 응답 확인은 사용한 인지질에 대한 공진주파수변화 패턴을 비교하여 검토하였으며, 패턴 인식 알고리즘을 일반화시켜 각 냄새 물질(유기 가스)를 비교하였다.

### 2. 시료 및 측정 방법

#### (1) 시료

phosphatidylglycerol (PG), phosphatidylserine (PS), phosphatidylinositol (PI), phosphatidylethanolamine (PE) 및 lipid A (LA)이 같은 성분으로 사용되었다. 본 실험에서는 amyl acetate, acetoin, menthone, methanol, ethanol, propanol 및 butanol과 같은 유기 gas를 냄새 물질로서 이용하였다.

#### (2) 측정 방법

지질이 피막된 AT-cut 수정진동자는 2개의 질소 gas 입·출력 valve를 갖는 vessel 안에 놓여 있으며, vessel의 체적은 10 ml이다. 공진주파수는 마이크로컴퓨터와 연결된 6채널 주파수 카운터를 이용하여 측정하였다. 냄새 물질의 표준 가스는 튜브 홀더에 샘플링 튜브를 놓고, 캐리어 가스로서 질소를 흘림으로서 발생시켰다. 표준 가스의 농도는 샘플링 튜브의 직경 및 길이, 질소의 유출 속도 및 온도를 바꿈으로서 조절하였다. 피막된 물질은 클로로포름 (5mg/ml)으로 희석시켰으며, 용매의 증발로서 수정진동자에 피막되도록 하였다.

피막된 막에 의하여 약 230 Hz의 주파수변화가 발생하였다. 디바이스는 측정에 앞서 약 3시간 동안 깨끗하고, 건조한 공기 중에 방치하였다. 지질이 피막된 수정진동자는 공진주파수가 안정 상태에 달할 때까지 vessel에 질소 가스를 흐르게 한 후, 냄새 물질을 permeater로 주입하였다. 냄새 센서의 개발 및 실험의 경우에는 냄새의 정확한 농도의 전달 또는 발생이 중요하다. 본 연구에서 사용한 냄새 발생의 원리는 온도를 사용한 액체 확산 계수의 변화에 근거한 dynamic system이다<sup>6)</sup>. 따라서 냄새 물질의 농도는 다음과 같이 계산된다.

$$D_r = K_1 d^2 / L = \Delta m \times 10^6 / t_1 \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{224}{M} \times \frac{(273+T)}{273} \times \frac{P}{760} \quad (3)$$

$$C = D_r K_2 \times 10^3 / F \quad (4)$$

여기서,  $D_r$ 는 확산율,  $\Delta m$ 은 질량 변화(g),  $t_1$ 은 시간 변화(min.),  $K_1$ ,  $K_2$ 는 상수,  $T$ 는 온도 (°C),  $d$ 는 샘플링 튜브의 직경 (mm),  $P$ 는 압력 (mmHg),  $M$ 은 분자량,  $F$ 는 가스의 유속 ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 및  $C$ 는 표준 가스의 농도 (ppm)이다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1은 PE가 피막된 AT-cut 수정진동자의 여러 가지 알콜의 농도와 주파수변화와의 관계를 나타낸 것이다. 주파수변화를 측정하는데 필요한 최저 농도는 ethanol, propanol, butanol의 순서이었다. 이것은 알콜의 수소 체인 길이가 증가할 때, 막전위변화를 측정하는 데 필요한 최소 농도가 선형적으로 감소한다는 것을 발견한 Nomura와 Kurihara<sup>5)</sup>가 얻은 결과와 일치하였다.

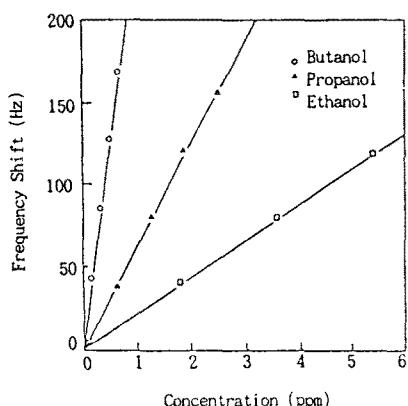


Fig. 1. The correlation between alcohols concentration and resonant frequency shifts for PE coated AT-cut resonator.

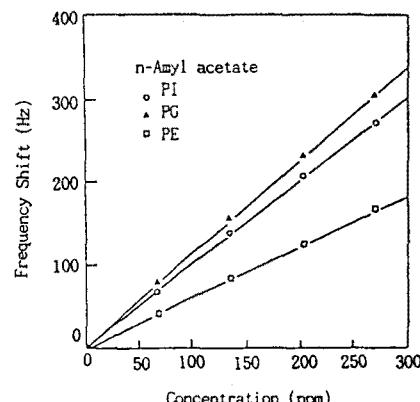
Nomura와 Kurihara<sup>5)</sup>는 지질 단분자막의 표면압의 변화, 액체상에서 여러 가지 냄새 물질의 침가후 리포좀의 막전위변화를 측정하였다. 이들은 표면 전하의 변화를 가져오는 conformational 변화에 기인하는 막의 소수성 부분에 냄새 물질의 흡착으로 인하여 막전위변화를 설명하였는데, 이를 현상들은 지질막과 기체 혹은 액체상 사이의 평형상태에 영향받는다고 생각하였다.

냄새 물질의 구조는 아주 다양하며, 화학 구조적으로 설명하기는 어렵다. 그러나, 유전 상수로서 최소한 양적으로는 이들 현상을 예측할 수 있다. PE와 같은 지질 화합물은 소수성이며, 지질층에서 많은 극성 용매를 갖지 않는다. 그림 1의 결과는 이와 같은 사실을 나타내는 것으로 생각된다. 또한 이들 결과는 지질막과 가스상 사이의 평형 상태를 반영한다고 생각되며, 인지질에 대한 냄새 물질의 친화력 차이가 있음을 나타내고 있다.

여러 가지 지질이 피막된 AT-cut 수정진동자에 대하여 냄새 물질의 농도와 주파수변화와의 관계도 조사하였으며(그림 2), 각 지질에 대한 응답 반응은 서로 다르게 측정되었다. 따라서, 여러 지질에 대한 각각의 냄새 물질에 대한 주파수변화를 패턴으로 나타낼 수 있다. 응답 패턴은 냄새 물질의 농도 차이로 인하여 각각 직접 비교할 수는 없기 때문에 일반화하였다. 즉, 응답을 표준화하였으며 개개 응답의 합은 "1"이다<sup>7,8)</sup>.

$$P(i,j) = \Delta F(i,j) / \sum_j \Delta F(i,j) \quad (5)$$

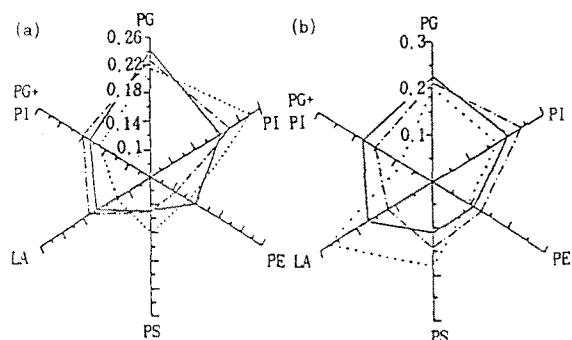
여기서,  $P$ 는 패턴인자,  $i$ 는 냄새의 종류,  $j$ 는 지질의 종류이다.



PI : phosphatidylinositol, PG : phosphatidylglycerol,  
PE : phosphatidylethanolamine

Fig. 2. The correlation between *n*-amyl acetate concentration and resonant frequency shifts for various lipid coated AT-cut resonator.

그림 3은 냄새 물질에 대한 응답 패턴을 일반화하여 나타낸 것이다. 각각의 냄새 물질에 대하여 명확한 패턴을 그림 3에서 알 수 있으며, 이와 같이 일반화된 패턴은 냄새의 확인용으로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.



(a) Alcohols (— Methanol : - - - Ethanol : — Propanol)  
(b) Odorants (— Acetoin : - - - Amyl acetate : - - - Menthone)

Fig. 3. The normalized patterns of resonant frequency shifts for various odors.

#### 4. 결론

여러 종류의 지질이 피막된 6채널 수정진동자에 대하여 유기 가스의 응답 특성을 조사하였다. 유기 가스의 냄새 인식은 사용한 지질막에 대한 주파수변화 패턴으로 검토되었다. 실험 결과, 지질이 피막된 여러 채널 수정진동자에 의해서 서로 다른 냄새 물질(유기 가스)을 검출할 수 있었다. 유기 가스의 응답특성은 일반화시킨 패턴 인식 알고리즘에 의해서도 확인 가능하였다. 본 논문에서 논의한 패턴 인식 알고리즘은 냄새 센서의 개발에 응용 가능할 것으로 생각된다.

본 연구는 한국전력공사의 연구비 지원으로  
기초전력공학공동연구소에서 수행되었다.

#### 참고문헌

1. G. Sauerbrey, "Use of a Quartz Vibrator from Weighing Thin Film on a Microbalance", Z. Phys., 155, pp.206~210(1959).
2. W. H. King, "Analytical uses of the Piezoelectric Crystal", J. Anal. Chem., 36, pp.1535~1539(1964).
3. G. Guilbault, "Piezoelectric Crystal Detectors in Analytical Chemistry", Anal Proc., 19, pp.68~79(1982).
4. B. R. Kowalski and C. F. Bender, "Pattern Recognition. A Powerful Approach to Interpreting Chemical Data", J. Am. Chem. Soc., 94, pp.5632~5639(1972).
5. T. Nomura and K. Kurihara, "Liposomes as a Model for Olfactory Cells : Changes in Membrane Potential in Response to Various Odorants", Biochemistry, 26, pp.6135~6140(1987).
6. G. A. Lugg, "Diffusion Coefficient of Some Organic and Other Vapors in Air", J. Anal. Chem., Vol.40, pp.1072~1077(1968).
7. S. M. Chang, B. Ebert, E. Tamiya and I. Karube, "Detection of Chemical Vapor using a Lipid-coated SAW Resonator Oscillator", J. Biotechnology, 16, pp.211~220(1990).
8. Y. S. Kwon, S. M. Chang, O. S. Park, and Y. S. Choi, "A Study on the Identification of Odorants using Six Channel Piezoelectric Crystals", Trans. KIEE, Vol.41, No.8, p.947~950(1992).