

논문 94-3-2-05

황화물 측정용 가스센서의 연구개발

김기영*, 김종민*, 함영환*, 장용근**, 김종득**, 장상목°

Development and research of gas sensor for monitoring sulfur compounds.

Ki-Young Kim*, Jong-Min Kim*, Young-Hwan Ham*, Yong-Keun Chang**,
Jong-Deuk Kim**, Sang-Mok Chang°

요 약

냄새물질 특히, 환경오염물질의 측정을 위한 수정진동자를 이용한 센서 시스템을 수정진동자 표면에 여러가지 인지질과 활성탄 그리고 납계열 무기안료를 피막시켜 만들었다. 포스파티딜 콜린을 누적인 9MHz 수정진동자의 각종 유기가스에 대한 응답 특성을 살펴보았다. 인지질막의 특성에 기초한 서로 다른 냄새물질사이의 친화력에 대하여 설명할 수 있었다. 냄새물질은 누적인 지질막에 의존하는 공진주파수 변화 패턴과 응답면적에서 계산되어지는 상대적인 응답 세기를 서로 비교하여 확인할 수 있었다. 납계열 무기안료를 누적인 수정진동자를 이용하여 황화물의 검출이 가능함을 알 수 있었다. 이 결과, 여러가지 지질을 누적인 수정진동자를 이용하여 그 응답 패턴을 비교한다면 냄새물질의 분석이 가능함을 알았다.

Abstract

A quartz crystal microbalance (QCM) sensor system for the detection of odorants, especially environmental pollutant, has been constructed by depositing various phospholipids, activated carbon and lead compound pigment onto the surface of the QCM. The characteristics of a QCM operating at 9 MHz deposited with phosphatidyl- choline were analysed. An explanation is given for different odorant affinities based on the monolayer properties of phospholipids. The identification of odorants is discussed in terms of a comparison of their normalized resonant frequency shift patterns and relative response intensities calculated from the response areas. Applying the lead compound pigment coated QCM, it was possible to detect sulfur compound specifically. Using a number of different lipid-coated QCMs, odorants could be identified by comparing the response patterns.

I. 서 론

냄새센서는 식품의 품질관리, 발효공정의 제어, 환경 계측 및 제어 등의 응용분야뿐 아니라 가스계측에 의한 물리, 화학 반응의 분석 등 기초연구에 이르기까지 넓은 응용 범위를 가지고 있다. 특히 최근 환경에 대한 관심이 높아짐에 따라 환경계측 및 환경제어 분야에 대한 연구가 활발해지고 있다.

대기오염에 영향을 미치는 오염물질에는 황산염, 질산염, 유기물질, 무기 금속물질, 무기섬유, 유기섬유 등이 있다. 이와 같은 가스 물질들의 종래의 측정 방법으로는 가스크로마토그래피법, 메스스펙트럼미터 등 기기를 이용한 분리 분석법과 인간의 후각에 의한 판능 시험법이 일반적이었으나, 값비싼 장치가 필요하며

* 동아대학교 화학공학과
(Dept. of Chemical Eng., Dong-A Univ.)

** 한국과학기술원 화학공학과
(Dept. of Chemical Eng., KAIST)

° 正會員 : 동아대학교 화학공학과
(Dept. of Chemical Eng., Dong-A Univ.)
<접수일자 : 1994년 3월 7일>

* 본 연구는 한국 과학기술원 생물 공정 연구센터의 1993년도 일반연구비 및 1993년도 학술진흥재단의 자유공모 과제연구비에 의하여 수행되었음.

온라인 측정이 불가능하고 객관성이 부족하다는 등의 문제점이 있었다.^[1] 또한 현재까지 개발된 대부분의 가스센서들은 가스의 화학적 성질을 이용하여 특정한 단일물질에 대해서는 고감도로 응답하지만, 인간의 후각과 같이 다양한 냄새물질을 검출할 수 있는 범용성 센서로 응용하기에는 한계가 있다.

1959년 Sauerbrey^[2]는 수정진동자의 주파수 변화와 수정진동자 표면 위에 누적되어진 물질의 질량과의 상관 관계를 실험적으로 밝힘으로써 수정진동자가 간단하고 신뢰성 있으며 감도높은 센서 소자로 사용될 수 있다는 가능성을 보였다. 그리고 감응성막을 피막한 수정진동자가 유기가스 분석에 응용 가능하다는 King의 제안^[3]이 있는 이후, 수정진동자를 이용한 가스 센서에 대한 연구가 Guilbault^[4,5]와 Karube^[6,7] 그룹에 의하여 활발하게 진행되어 왔다. 그러나, 이들 연구의 대부분은 선택성 감응성막을 이용한 특정 가스 성분의 분석을 위한 것으로, 모든 종류의 냄새에 다양하게 반응하는 후각 시스템과는 거리가 먼 것이었다.

최근에 후각의 메카니즘을 모방한 범용성 냄새 센서의 개발을 위하여, 몇가지 센서를 배열한 다채널 센서 시스템과 그 응답 패턴의 분석 기법이 Morizumi^[8] 등에 의하여 제안되었다.

그리고, 인간의 후각기관을 모방하여 인간과 같은 냄새 감지 기능을 가지고 동시에 온라인 측정 가능한 냄새 센서의 개발이 강력히 요망되고 있는 실정이다.

그러나, 후각메카니즘은 아직 명확히 밝혀지지지는 않았지만, Nomura와 Kurihara 등^[9,10]이 제안한, 후각에는 특이한 리셉터가 존재하지 않고 후각 세포 내에 존재하는 인지질과 단백질에 냄새물질이 무작위로 흡착하면 흡착된 냄새물질에 따른 응답 패턴을 뇌에서 패턴 인식하고 있다는 가설이 보편적으로 인정받고 있다. 이와 같은 가설에 입각하여, 지질막을 피막한 수정진동자를 이용한 냄새물질의 식별에 관한 연구가 Karube^[6,7]와 Okahata^[11]에 의해 보고되고 있다. 그들은 응답 패턴을 분석함으로써, 냄새물질의 식별이 가능하다고 하였다.

본 연구에서는, 이와 같은 인식을 기초로 하여 높은 식별력을 가지며 온라인 측정가능한 범용성 냄새 센서를 개발하기 위하여 미량물질 분석소자로 널리 알려진 수정진동자를 이용하여 6채널 센서 시스템을 만들어 각각의 수정진동자의 표면에 여러가지 지질과 할성탄 그리고 납계열 무기안료를 피막하여 각종 유

기가스에 대한 응답성을 살펴보았다.

II. 수정진동자의 원리

Fig. 1은 수정진동자의 발진 원리를 나타낸 것이다.

압전소자의 양면에 부착되어져 있는 전극에 수정의 두께 방향으로 연속적으로 전장을 변화시켜 가면서 RF(radio-frequency)전압을 가하면 RF 전압은 체적탄성파로 변화된다. 또 압전소자의 표면 위에 가스등이 흡착하면 흡착한 가스의 질량에 비례하여 체적탄성파의 에너지가 감소하고 그 결과 공진 주파수 특성이변한다.

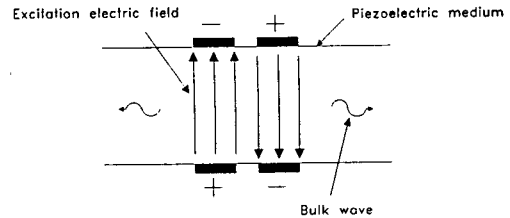


그림 1. AT-cut 수정진동자의 발진원리

Fig. 1. The principles of AT-cut quartz crystals.

이 질량 변화와 기본 진동수 변화 사이의 관계식이 Sauerbary^[2]에 의해 (1)식과 같이 밝혀졌다.

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{-\Delta m}{\rho d A} \quad (1)$$

여기서 ΔF 는 주파수 변화, F 는 공진주파수, Δm 은 표면 위의 질량 변화, ρ 는 수정의 밀도, d 는 수정판의 두께, A 는 전극 면적이다.

식 (1)에 AT-cut 수정진동자의 진동수 정수 및 밀도를 대입하면, 식 (2)와 같게 된다.

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

한 예로서 직경 5mm 전극의 수정진동자 표면 위에 균일하게 물질이 흡착하였다고 하면, $\Delta F = -0.95 \times 10^9 \Delta m$ 이 되어 물질 1ng의 흡착에 진동수는 약 1Hz 변화하게 된다. 따라서 수정진동자의 주파수 변화를 측정량의 척도로 하여 여러 분야에 있어서 수정진동자가 분석 소자로 응용 가능한 것이다.

III. 실험

3-1. 시료

본 논문에서는 감응성막으로 콜레스테롤, 콩에서 추출한 레시틴, 난에서 추출한 포스파티딜콜린 그리고 활성탄, 납계열 무기안료, 알키드 수지를 사용하였다. 측정 대상물질로는 프로판올, 헥산, 지오스민, 보르네올, 트리메틸아민(TMA), 황화수소를 사용하였다.

3-2. 실험방법

Fig. 2에 6채널형 수정진동자의 발진 시스템을 나타내었다. 본 발진 시스템은 6개의 수정진동자와 6개의 발진회로로 구성되어 있으며, 릴레이와 퍼스날 컴퓨터를 이용하여 6개의 수정진동자 중의 임의의 신호를 선택하여서 주파수를 측정하여, 그 응답을 분석하였다.

본 실험에 사용한 수정진동자는 공진 주파수 9 MHz의 AT-cut 수정진동자로, 수정의 양면에 부착되어 있는 전극의 직경은 5 mm이다.

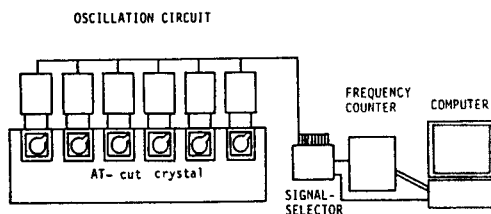


그림 2. 발진 시스템의 개략도
Fig. 2. Schematic diagram of oscillation system.

Fig. 3에 실험 장치의 개략도를 나타내었다. 실험 장치는 항온셀, 수정진동자, 마이크로 실린저, 주파수 카운터, 퍼스날 컴퓨터로 구성되어 있다.

천연지질을 피막한 수정진동자를 항온셀 속에 고정하여 공진주파수가 일정하게 될 때까지 질소 가스를 흘려 보았다. 주파수가 정상상태에 도달한 다음, 질소 가스를 연속적으로 흘리면서 마이크로 실린저로 시료를 순간적으로 주입시켜 그 때의 주파수 변화를 주파수 카운터와 컴퓨터를 이용하여 연속적으로 측정하였다. 유기 가스의 농도는 주입시키는 시료의 양으로 조절하였다. 지질막은 천연 지질을 클로로포름 용액에 용해시킨(5 mg/ml) 다음, 수정진동자의 양면에 코팅하여 건조시켜 피막하였다. 이 때 피막 전후의 주

파수 변화를 측정하여 피막한 지질량을 조절하였으며, 아울러 수정진동자의 주파수 안정성도 검토하였다.

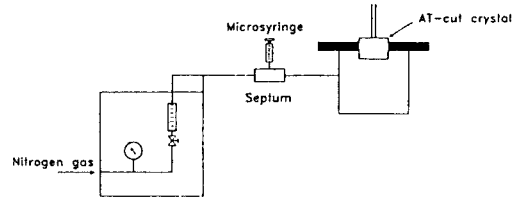


그림 3. 실험 장치의 개략도
Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

황화물 측정 실험 장치에서는 감응성막으로 납계열 무기안료를 피막하여 실험해 보았다. 황화수소 가스는 질소 가스를 흘려 보내면서 샘플 홀더의 산성 용액에 황화나트륨을 적하시켜 발생시켰고, 이 때의 주파수 변화를 주파수 카운터와 컴퓨터로 온라인 측정하여 반응의 특이성을 살펴보았다.

IV. 실험 결과 및 고찰

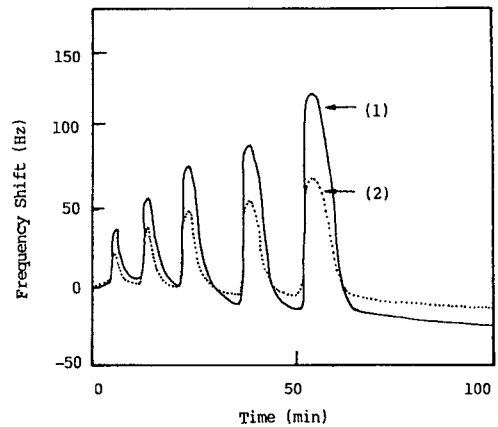


그림 4. 프로판올에 대한 AT-cut 수정진동자의 응답곡선

(1) 레시틴 + 활성탄 (2) 레시틴

Fig. 4. Typical response of AT-cut crystal exposed to consecutive pulse of propanol.

(1) Leicithin + active carbon
(2) Leicithin

Fig. 4는 레시틴과 활성탄을 피막한 수정진동자의 프로판올에 대한 응답 특성을 도식한 것이다. 그림에서 주입한 프로판올의 양이 증가할수록, 이에 비례하여 응답의 크기가 증가함을 알 수 있다. (1)은 레시틴과 활성탄을 함께 피막했을 경우의 응답 곡선이고 (2)

는 레시틴만을 피막했을 때의 응답 곡선이다. 여기에서 레시틴과 활성탄을 함께 피막한 수정진동자가 지질만을 피막한 수정진동자보다 훨씬 높은 응답을 나타냄을 알 수 있다. 이는 활성탄에 의한 유효 표면적의 증가에 따라 많은 양의 프로판올이 흡착할 수 있었기 때문으로 생각된다.

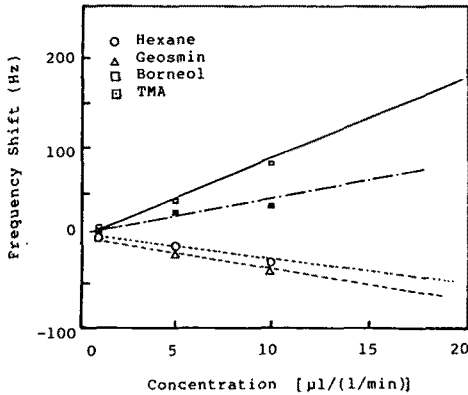


그림 5. 지질과 활성탄을 피막한 수정진동자의 각종 냄새물질의 농도에 대한 공진주파수 변화

Fig. 5. The correlation between odorant concentration and resonant frequency shift for lecithin and active carbon coated AT-cut resonator.

Fig. 5는 레시틴과 활성탄을 함께 피막한 수정진동자의 주파수 변화와 Hexane, 지오스민, 보르네올 및 트리메틸아민 농도와의 상관 관계를 나타낸 것이다. 여기서 종축은 주파수 변화 Hz를 나타내며, 횡축은 농도 $\mu\text{l}/(\text{l}/\text{min})$ 를 나타낸다. $\mu\text{l}/\text{min}$ 은 질소가스의 유량을 표시한다. 레시틴과 활성탄을 함께 피막한 수정진동자의 주파수는 각종 냄새물질의 농도에 비례하여 거의 직선적으로 변화한다는 사실을 알았다. 응답은 보르네올과 트리메틸아민에 대해서는 주파수변화가 양으로 나타났으며 Hexane과 지오스민에 대해서는 음으로 나타났다. 이와 같은 결과는 냄새물질의 흡착에 의하여 질량이 변화할 뿐만 아니라 지질막의 특성도 함께 변화한다는 사실을 반영하기 때문이라고 생각된다. 즉, 특정 유기가스 성분이 지질막에 흡착하면, 어느 농도까지에서는 지질막과 수정진동자 표면과의 밀착정도가 저하되기 때문에 주파수 변화가 반대로 될 수 있다는 것이다. 이와 같은 결과는 Gregory¹²⁾에 의하여 이미 발표된 바 있다.

콜레스테롤, 레시틴 및 포스파티딜콜린 등 천연지질과 활성탄을 함께 피막한 수정진동자를 이용하여

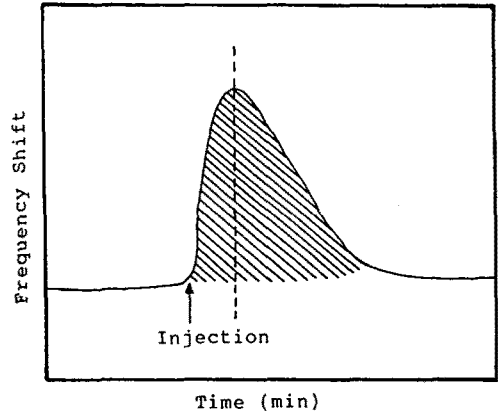


그림 6. 전형적인 응답곡선과 응답세기

Fig. 6. Typical response curve and calculated area.

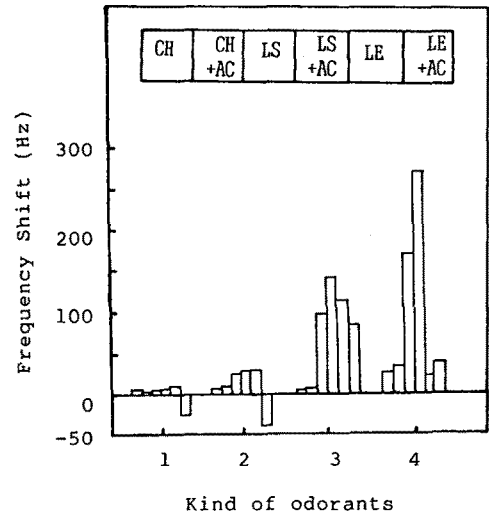


그림 7. 각종 냄새물질의 공진주파수 변화에 대한 응답패턴

- 1. Hexane
 - 2. 지오스민
 - 3. 보르네올
 - 4. 트리메틸아민
- CH : 콜레스테롤, LS : 대두 인지질
LE : 난 인지질, AC : 활성탄

Fig. 7. Response patterns of resonant frequency shift.

- 1. Hexane
 - 2. Geosmin
 - 3. Borneol
 - 4. TMA
- CH : Cholesterol, LS : Lecithin from soybean
LE : Lecithin from egg, AC : Activated carbon

수정진동자의 주파수 변화와 냄새물질의 농도와의 상관관계를 측정된 결과 각종의 지질에 대한 각 냄새물

질의 응답이 다르다는 사실을 알았다. 이와 같은 결과는 앞서서도 설명했듯이 냄새물질의 지질막에 대한 흡착성이 다르기 때문이라고 생각된다. 본 실험에서의 전형적인 응답 곡선을 도식하면, Fig. 6과 같은 형태가 된다. 그림에서 곡선의 극대점을 주파수 변화로 하고, 곡선의 면적을 상대적인 응답 세기로 하여 각각의 응답 패턴을 비교하여 보았다.

Fig. 7은 주파수 변화를 기준으로 하여 각각의 냄새물질의 응답 패턴을 막대 그래프로 나타낸 것으로 각각의 냄새물질은 서로 상이한 응답 패턴을 나타낸다는 사실을 알 수 있었다.

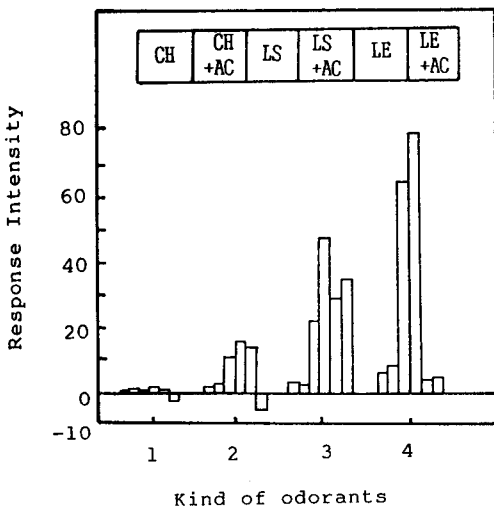


그림 8. 각종 냄새물질의 응답 세기
 1. 헥산 2. 지오스민
 3. 보르네올 4. 트리메틸아민
 CH : 콜레스테롤, LS : 대두 인지질
 LE : 난 인지질, AC : 활성탄
Fig. 8. Normalized patterns of response intensity.
 1. Hexane 2. Geosmin
 3. Borneol 4. TMA
 CH : Cholesterol, LS : Lecithin from soybean
 LE : Lecithin from egg, AC : Activated carbon

Fig. 8은 냄새물질 분석에서 탈착 변수를 고려하기 위하여 상대적인 응답 세기를 기준으로 하여 나타낸 그래프이다.

응답세기가 서로 상이한 각각 특이한 응답 패턴을 나타냄을 알 수 있었고 응답 곡선의 면적을 계산함으로써 탈착변수도 고려할 수 있다는 사실도 알 수 있었다.

이와 같이 순간적으로 농도가 변화하는 냄새물질을 식별하기 위해서는 주파수 변화와 상대적인 응답 세기를 동시에 비교함으로써 주파수 변화로 부터는 순간적인 흡착량을 알 수 있고, 상대적인 응답 세기로 부터는 감응성막과 냄새물질 사이의 흡착 세기를 알 수 있어서 냄새물질에 대한 식별력을 상승시킬 수 있음을 알았다.

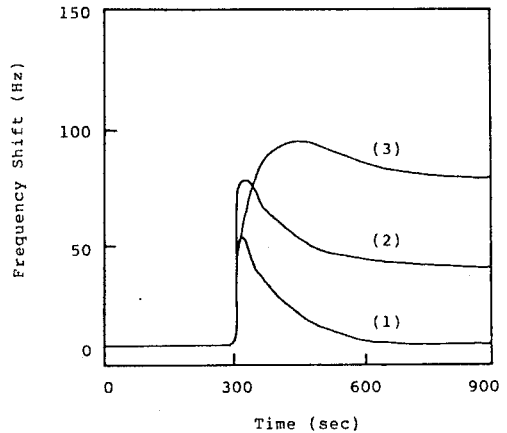


그림 9. 납계열 안료를 피막한 AT-cut 수정진동자의 황화수소에 대한 응답곡선
 (1) 알키드 수지 (2) 무기안료
 (3) 알키드 수지 + 무기안료

Fig. 9. Typical response of lead compound pigment coated AT-cut crystal exposed to hydrogen sulfide.
 (1) Alkide resine
 (2) Lead compound pigment
 (3) Alkide resine + Lead compound pigment

Fig. 9는 황화물의 계속 가능성을 검토하기 위하여 감응성막으로 수지만을 피막한 경우와 무기안료를 피막한 경우, 수지와 무기안료를 함께 피막한 경우의 응답 곡선을 비교하여 본 것이다. (1)은 수지만을 피막한 경우로 황화수소 가스를 발생시키면 즉시 주파수가 증가하였다가 1~2분 이내에 주파수가 급격히 감소하여 처음의 주파수로 10분 이내에 되돌아 온다는 사실을 알 수 있었고, (2)는 무기안료를 피막한 경우로 황화수소 가스를 발생시키면 즉시 주파수가 증가하였다가 2~3분 동안 주파수가 감소하지만 무기안료와의 반응에 의하여 5분정도 경과한 후 어느 정상값을 유지함을 알 수 있었다. (3)은 수지와 무기안료를 함께 피막한 경우로 황화수소 가스를 발생시키면 계속적으로 주파수가 증가하였고, 또 주파수의 감소도

완만하였으며 역시 5분정도 경과한 후 어느 정상값을 유지함을 알 수 있었다. 이들 정상값의 차이는 안료와 황화물 간의 선택적 반응에 의한 것으로 생각되어지며, 안료와 수지를 함께 피막하면 흡착 표면적이 증대하기 때문에 초기 응답값이 증가하는 것으로 사료되어진다. 따라서 본 무기안료를 감응성 막으로 사용한 다면 황화물 가스의 선택적 분석이 가능하다고 생각된다.

V. 결 론

지질과 황성탄을 함께 피막하여 실험한 결과, 황성탄을 사용함으로써 감응성막의 표면적이 넓어져 냄새물질의 흡착이 증대되어 결과적으로 주파수 변화의 증가 효과를 관측할 수 있었고, 순간적으로 농도가 변화하는 시스템에서는 주파수 변화와 상대적인 응답새기를 동시에 비교함으로써 냄새물질의 식별력을 향상시킬 수 있었다. 그리고, 납계열 무기안료를 감응성막으로 이용하여 황화물의 계측 가능성을 살펴본 결과, 무기안료를 피막한 경우에는 무기안료와 황화물간의 반응에 의하여 정상 상태의 주파수 변화가 다른 감응성막의 경우와는 달리 초기 상태로 되돌아가지 않음이 관측되어 납계열 무기안료의 황화물에 대한 반응의 특이성을 알 수 있었고, 그 결과 황화물의 선택적 계측 가능성이 있음을 알 수 있었다. 이들 연구결과로부터 제안한 시스템은 앞으로의 환경 계측용 센서 시스템으로 응용성이 높음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] 장 상목, 이 수미, " 바이오 센서 ", 전파 과학사, 서울, 1991
 [2] G. Sauerbrey, Use of a quartz vibrator from weighing thin films on a microbalance, Z.

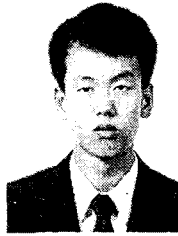
Phys., 155, pp. 206-10, 1959
 [3] W. H. King, Analytical uses of the piezoelectric crystal, J. Anal. Chem., 36, pp. 1735-9, 1964
 [4] G. Guilbault, Piezoelectric crystal detectors in analytical chemistry, Anal. Proc., 19, pp. 68-79, 1982
 [5] G. Guilbault & J. H. Lung, Gas phase biosensors, J. Biotechnology, 9, pp. 1-10, 1988
 [6] H. Muramatsu, E. Tamiya & I. Karube, Detection of odorants using lipid-coated piezoelectric crystal resonators, Anal. Chim. Acta., 225, pp. 399-408, 1989
 [7] S. M. Chang, E. Tamiya & I. Karube, "Chemical Vapour Sensor using a SAW Resonator" Biosensors & Bioelectronics, 6, pp. 9-14, 1991
 [8] K. Ema, M. Yokoyama, T. Nakamoto & T. Moriizumi, "Odour-sensing system using a Quartz-Resonator Sensor Array and Neural-Network pattern Recognition", Sensors and Actuators, 18, pp. 291-296, 1989
 [9] N. Koyama & K. Kurihara, Effect of odorants on lipid monolayers from bovine olfactory epithelium, Nature(London), 236, pp. 402-4, 1972
 [10] T. Nomura & K. Kurihara, Liposomes as a model for olfactory cells : Changes in membrane potential in response to various odorants, Biochemistry, 26, pp.6135-40, 1987
 [11] Y. Okahata & O. Shimizu, Olfactory reception on a multibilayer-coated piezo-electric crystal in a gas phase, Langmuir, 3, pp. 1171-2, 1987
 [12] C. F. Gregory, J. M. Stephen & J. R. Antonio, "Monitoring Diffusion in Real Time in Thin Polymer Films Using SAW Devices", Sensors and Materials, 1-6, pp. 335-57, 1989

著 者 紹 介



장상목

1954년 4월 16일생. 1982년 서울대학교 화학공학과 졸업, 1984년 한국과학기술원 화학공학과 석사, 1991년 東京工業大學 박사. 현재 동아대학교 화학공학과 교수. 관심분야 바이오센서, 가스센서, LB막의 특성분석



김기영

1970년 12월 16일생. 1993년 동아대학교 화학공학과 졸업, 현재 동아대학교 화학공학과 석사과정 재학중.



장용근

서울대학교 화학공학과 졸업, 한국과학 기술원 화학공학과 석사, Purdue Univ. 화학공학과 공학박사. Univ of California, Irvine 연구원. 현재 한국과학기술원 화학

공학과 교수



김종민

1967년 5월 22일생. 1994년 동아대학교 화학공학과 졸업. 현재 동아대학교 화학공학과 석사과정 재학중.



김종득

1951년 6월 29일생. 1974 서울대학교 화학공학과 졸업, 1976년 한국과학기술원 화학공학 석사, 1982년 University of Florida 화학공학 박사. 현재 한국과학기술원 화학

공학과 교수.



함영환

1957년 11월 11일생. 1982년 고려대학교 화학공학과 졸업. 현재 동아대학교 화학공학과 석사과정 재학중. 1982~현재 한국 화학시험검사소 재직