

IMC (Isothermal Microcalorimeter)



0. 요약

모든 화학, 물리, 생물학적 작용에는 Heat flow를 가지고 있다. Heat flow란 "Rate of thermal energy produced or absorbed by the sample"로 정의할 수 있으며, 우리는 Micro Calorimeter의 사용으로 아주 미세한 Heat flow의 측정이 가능하다.

Isothermal Microcalorimeter, 즉, 등온 미세 열량계는 열 분석에 쓰이는 기기로서 어떠한 특별한 조건들에 의하여 물질의 온도를 변화시키는 과정에서 발생하는 물질의 물리적 특성 중 그 온도 의존성을 측정하는 일련의 기술을 이용한 장비이다. 즉 물질이 가지고 있는 고유의 에너지(Heat)를 매우 작은 양까지 측정할 수 있다. 이 장치는 Non-destructive하고 Non-invasive기술로 sample의 여러 가지 작용의 측정에 특히 유용하다. 또한 시료의 전처리가 필요 없고 물리적 상태에 관계없이 고체, 액체, 기체, 투명, 불투명 등 모든 시료의 분석이 가능하다.

Isothermal microcalorimetry는 정상적이거나 변형된 환경 조건 하에서, Materials의 안정성 측정으로부터 매우 복잡한 생태계의 물질대사 활동에 이르기까지 광범위한 응용을 위해 절대적으로 필요하다고 입증된 실시간 정량적 data를 제공하고 있다.

1. 서 론 (역사적 고찰)

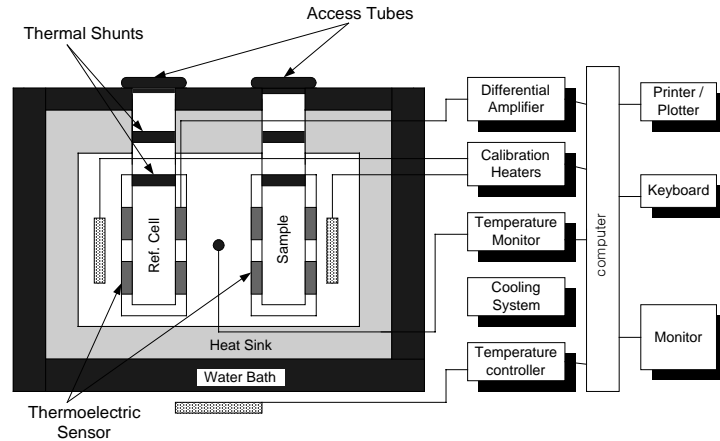
비전해질 물질들이 혼합할 때 발생하는 혼합열을 처음으로 측정한 것은 1900년대 초에 Clarke (1905), Bose(1907), Baud(1915)와 같은 사람들에 의해 물과 알콜류, 탄화수소류와 할로겐 원소로 치환된 탄화수소, 지방족 화합물과 방향족 화합물등의 계에 대한 시도가 최초였다. 그러나 초기에 개발된 열량계(Calorimeter)는 상당히 원시적이었다. 즉 Clarke(1905)은 Ice Calorimeter를 이용하였으므로 0 °C에서만 열량의 측정이 가능하였다. 이러한 가운데 Hirobe(1925)가 좀더 진보된 Isothermal Microcalorimeter를 개발하였으며 51개의 이성분계에 대하여 과잉 엔탈피를 측정하였고 최근에 비교적 정확한 열량계(Calorimeter)로 측정한 값과도 비교적 비슷하게 일치함이 확인 되었다.

그렇다고 해서 Hirobe(1925)의 결과에 의거해서 지금까지 발표된 자료들이 대부분 성공적인 것들이라고 속단할 수는 없었다. 왜냐하면 지금까지 발표된 문헌에는 실험 장치와 실험 방법에 오차의 여지가 너무 많이 발견되었기 때문이다. 실제로 정말로 신뢰할 만한 결과가 나오기 시작한 것은 불과 30년 전부터 이며 최근까지도 실험상의 부주의로 인해 부정확한 결과 발견되어지고 있다. 주로 이러한 문제점은 불완전한 혼합, 혼합열의 방출, 혼합과정에서의 증발 또는 응축에 기인한다. 최근의 Calorimeter는 이러한 문제들의 해결에 주안점을 두고 개발되고 있다.

Calorimeter의 전체적인 유형은 Batch Calorimeter, Displacement Calorimeter, Flow Calorimeter로 나뉘어 질 수 있는데, 앞의 두 유형은 열량 측정의 초창기에 개발되어진 것으로 고온, 고압에서의 측정이 불가능 하였으며 조성의 전범위에 걸친 측정이 어려웠다. 최근에는 대부분 Flow Calorimeter를 이용하고 있으며 측정 시료가 비교적 많이 들어가는 단점이 있기는 하지만 전 범위의 조성에서 측정이 가능하고 최근에는 고온, 고압에서 측정이 가능하도록 설계되어지고 있다. 등은 미세 열량계 (Isothermal Microcalorimeter)도 Flow Calorimeter의 일종이다.

2. 측정 원리

미국의 Calorimetry Science Corp.의 IMC (Isothermal Microcalorimeter) 내부에 관한 도면은 다음과 같다.

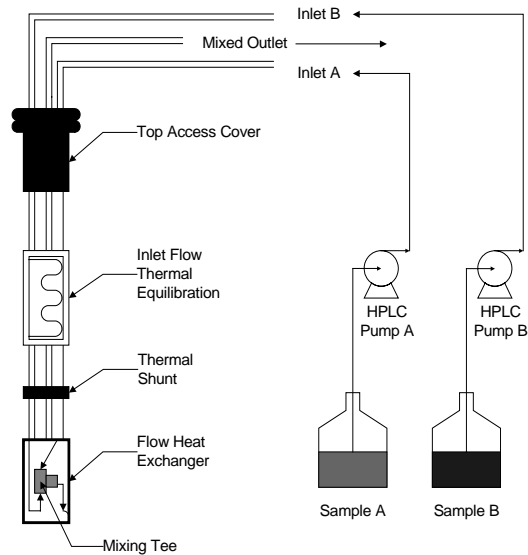


이 기기는 커다란 항온 수조 속에 기준 셀(reference cell)과 시료 셀(sample cell)을 감싸고 있는 알루미늄 heat sink가 있는데, 이 알루미늄 heat sink는 어느 정도의 열량을 받아들이거나 내보내도 온도가 변하지 않는다.

이 기기의 측정 원리는 아주 간단한데, 시료 셀 내에서 일어나는 어떤 과정에 의하여 열이 발생되거나 흡수되면 셀 주위의 일정한 온도를 유지하는 heat sink와 열 교환을 하게 된다. 이때 시료에서 일어나는 열 변화는 시료와 heat sink사이의 온도 차이를 만들게 되며, 이는 곧 돌 사이에 열 흐름을 만들게 된다. 이때 각 셀들을 둘러싸고 있는 Peltier 모듈이라는 열 감지 장치들이 시료와 heat sink사이의 온도 차이에 비례하는 전압 신호를 생성한다. 결국 온도 차이는 열 선속(heat flux)에 직접적으로 비례하게 되므로 후에 전압 신호를 열 선속으로 변환시켜 시간에 따른 열 유속(heat rate)의 변화를 컴퓨터를 통해 기록할 수 있게 되는 것이다. 그리고, 이 열 유속을 몰 유속으로 나누어주면 몰당 엔탈피를 측정할 수 있게 된다. 여기서, 기준 셀은 전기적인 잡음과 heat sink의 온도 변동에 따른 열 선속을 보정하기 위하여 사용된다. 만약 기기 주위의 온도를 아주 안정적으로 유지시키면 0.1W 만큼의 미세한 측정도 가능하게 할 수 있지만, 그렇지 않은 경우에는 실험의 오차가 상당히 커지고 정밀한 실험을 수행할 수 없다.

이 기기는 시료 셀 부분에 여러 가지 형태의 부속 장치를 꽂아서 과잉 엔탈피 측정 이외의 다양한 실험을 수행할 수 있다. 그런데, 과잉 엔탈피 실험(두 유체의

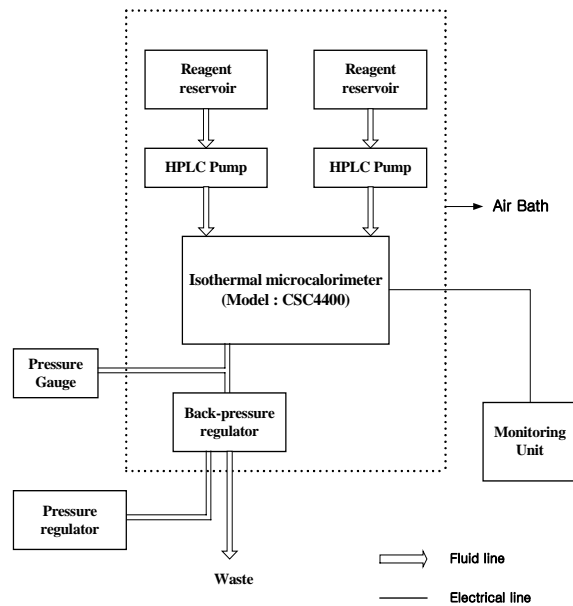
혼합열 측정 실험)을 수행하기 위해서는 위에서 설명한 기기의 시료 셀 부분에 흐름 혼합 셀(Flow mixing cell)이라고 하는 부속 장치를 꽂아야만 한다. 이 흐름 혼합 셀의 상세도는 다음과 같다.



두 대의 HPLC 펌프로부터 서로 다른 시료 A, B를 연속적으로 주입시키면, 그림의 inlet flow thermal equilibration 부분에서 항온 수조에 의해 실험온도로 예열이 되고 아래의 cell 부분에 있는 혼합 티(mixing tee)에서 혼합이 일어나 열을 흡수하거나 방출하게 된다. 이 열은 감지장치를 통해 전압 데이터로 얻어지고 이를 다시 열 유속으로 변환시켜 결과를 얻는 방식이다.

3. 실험 방법

실험 장치의 전체적 모식도는 아래와 같다.



【1】 실험할 온도와 압력 결정 , IMC Setting , IMC 안정화

측정하고자 하는 온도와 압력 조건을 결정한 뒤 IMC를 켜고 원하는 온도를 설정하여 기기가 안정화 될 때까지 기다린다. 이 기기는 아주 미세한 열을 가하거나 제거하여 원하는 설정 지점에 도달하기 때문에, 처음 기기를 켜 후에 기기가 원하는 온도에 도달하여 안정화 될 때까지는 대략 2일 정도가 소요된다. 그 후에 흐름 혼합 셀과 시료를 펌프를 통하여 연결시킨다.

【2】 기기에 대한 Calibration을 수행한다.

【3】 혼합 셀과 원하는 시료 A,B를 Pump에 연결시킨다.

【4】 총 유속 결정

여기서 시료를 흘리기 전에 셀로 들어갈 시료들의 총 유속을 결정한다. 이것은 두 시료를 서로 다른 유속으로 흘리더라도 두 시료의 유속의 합이 언제나 총 유속과 같도록 유지해야 하기 때문에 미리 결정해야 한다. 이렇게 총 유속을 일정하게 유지하는 까닭은 셀과 heat sink와의 열 교환 시 셀 내

부를 흐르는 물질들의 총 유속과 열 용량 등에 의해서 열 유속이 변하기 때문에, 이를 하나의 실험 계에 대해서 일정하게 해주어야만 일관성 있는 실험을 할 수 있다. 총 유속을 결정하였으면, 측정할 각 시료들간의 유속들의 비를 결정하여 한 시스템에 대해서 몇 개의 데이터를 얻을 것인 지와 측정될 조성을 결정하게 된다. 그런데, 만약 측정된 열 유속의 절대값이 10,000W 이하이면, 정확한 열량 측정이 어려우므로 총 유속을 더 증가시키며, 60,000W 이상이면, 너무 발생 열량이 크기 때문에 총 유속을 감소시켜야 한다.

【5】 기준선(base line) 잡기

일단 유속들의 비가 결정되면, 두 시료 중 한 시료만을 총 유속으로 흘려주고 다른 시료를 흘리지 않은 채 평형을 유지시킨다. 그러면 이 섞지 않은 한 시료만을 흘려주어 얻은 평형선은 첫 번째 시료에 대한 기준선(base line)이 된다.

실제 기준선을 계산하는 방법을 자세히 살펴보면, 각각의 순수 성분만을 흘렸을 경우에 대한 기준선을 측정하고 그것에 가중 인자(부피유속 이용)를 곱하여 구하게 되는데, 그것을 식으로 표현해 보면 다음과 같다.

$$\text{실제 기준선} = (\text{A의 기준선}) \times \frac{q_A}{q_T} + (\text{B의 기준선}) \times \frac{q_B}{q_T}$$

여기서, A의 기준선 : A시료만 흘렸을 때의 기준선 열속 (μW)

B의 기준선 : B시료만 흘렸을 때의 기준선 열속 (μW)

q_A : 시료 A의 유량 (ml/min)

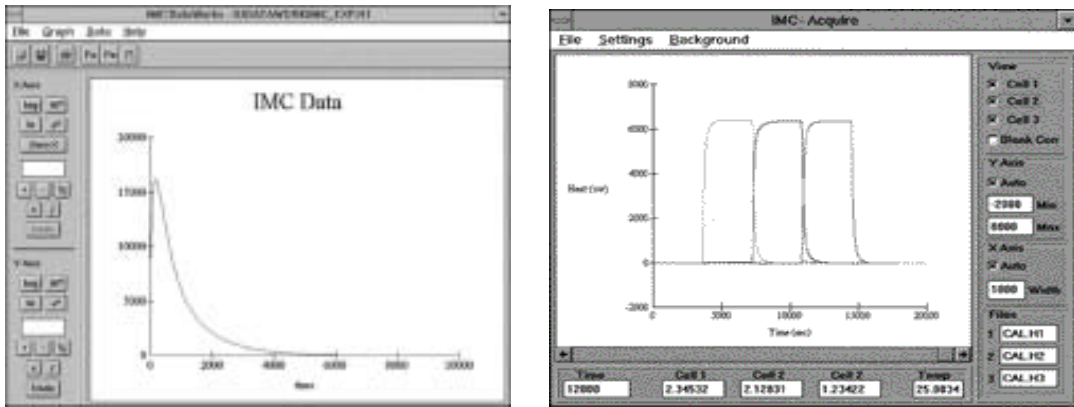
q_B : 시료 B의 유량 (ml/min)

q_C : 전체 유량 (ml/min)

【6】 평형 실험 수행

그 후에 총 유속으로 흘려주던 시료의 유속은 점차로 줄여주고 처음에 기준선을 잡을 때 흘리지 않았던 시료의 유속을 점차로 늘려가면서 앞에서 결정한 유속 비들에서 평형 실험을 수행한다. 각 유속 비들에서 실험을 끝마치면, 최종적으로 처음에 흘려주지 않았던 시료를 총 유속으로 흘려주게 되어 이 나머지 한 시료에 대한 기준선을 측정하게 된다. 이렇게 한 시료의 기준선 측정에서 시작하여 다른 시료의 기준선 측정까지 오면 실험은 끝나게 된다.

다. 측정값은 아래와 같이 모니터에 그래프로 보여지게 된다.



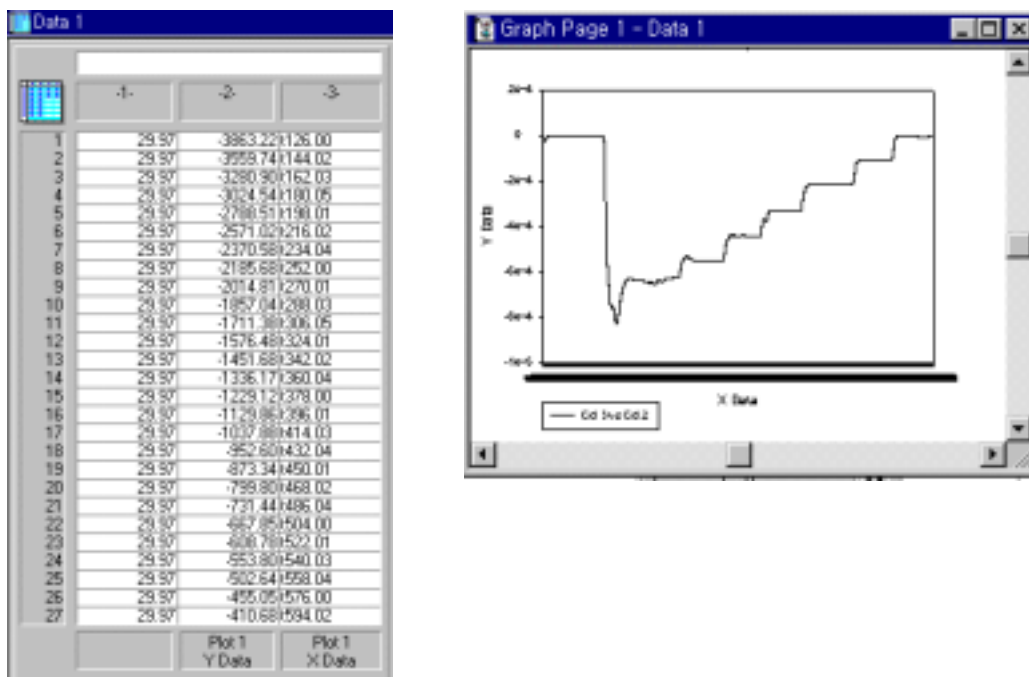
앞에서 얻어진 데이터들을 분석할 때 각 데이터 지점에서의 유속의 비만큼 가중된 두 기준선을 더하여, 이를 각 데이터 지점에 대한 실제 기준선으로 결정하고 이 값을 각 데이터 지점에서 얻어진 열 유속에서 빼어 최종적인 과잉 엔탈피 결과를 얻을 수 있다.

4. 실험 결과의 예

위의 방법에 따라 한가지 시스템을 선택하여 실험을 수행하고, 그 결과값을 나타내어 보자.

- 시스템 : Octane + Ethanol
 - Octane (Fluka Chemie, AG, CH, >99.5 %)
 - Ethanol (Aldrich Chemical Co., >99.5 +%)
- 온도 조건 : 313.15K
- 압력 조건 : 30~40 psi

실험을 완료하고 나면, 아래와 같은 데이터를 얻을 수 있다.



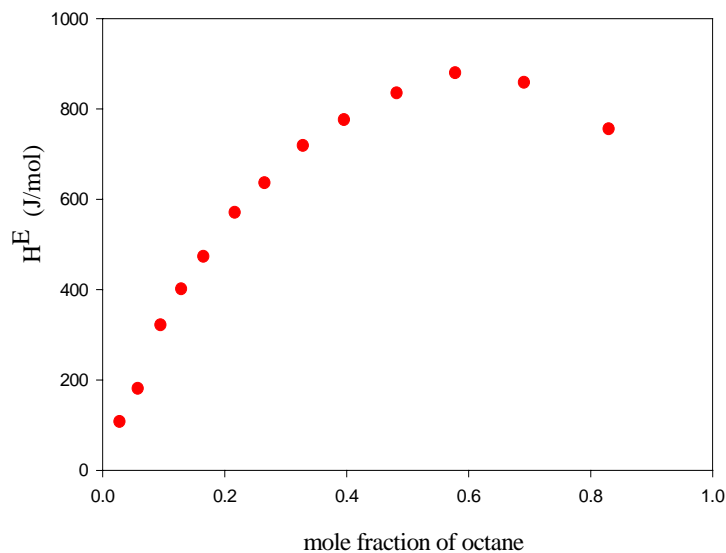
왼쪽 표에서, 첫번째 컬럼은 온도조건, 두번째 컬럼은 엔탈피, 세번째 컬럼은 시간을 나타내며, 오른쪽 그림은 시간에 따른 엔탈피 변화를 그래프로 그린 결과이다.

이 값들을 이용해 과잉 엔탈피를 얻는 자세한 계산 과정은 다음의 표에 실었다.

물질명	밀도	분자량					
Octane	0.7026	114.23					
Ethanol	0.77507	46.07					
Pump A Octane	Pump B Ethanol	real flow rate of pump A	real flow rate of pump B	mole flow rate of pump A	mole flow rate of pump B	total mole flow rate	Calory (micro Watt)
0.7	0	0.75224889	0	0.004626894	0	0.004627	208.8719
0.65	0.05	0.70090772	0.052709912	0.004311107	0.000886778	0.005198	-651.91.7
0.6	0.1	0.64721182	0.105974099	0.003980887	0.001782881	0.005764	-82046.50
0.55	0.15	0.59781959	0.159488124	0.003677001	0.002889188	0.006566	-92709.90
0.5	0.2	0.54547599	0.214428198	0.003355088	0.003607488	0.006963	-98260.4
0.45	0.25	0.48555902	0.271180987	0.002986551	0.004581948	0.007548	-98778
0.4	0.3	0.42965714	0.32158801	0.002642719	0.005410915	0.008059	-95534.3
0.35	0.35	0.37795671	0.382022098	0.002321026	0.006427048	0.008748	-91672.8
0.3	0.4	0.32202482	0.426018144	0.001980694	0.007167188	0.009148	-85805.2
0.25	0.45	0.26980911	0.49885884	0.001658298	0.008392888	0.010051	-77857.7
0.2	0.5	0.21574728	0.584259222	0.001327007	0.009888242	0.010915	-67556.5
0.15	0.55	0.15979548	0.559117079	0.000982862	0.009406444	0.010989	-54211.1
0.1	0.6	0.10672912	0.639786471	0.000656484	0.010789805	0.01142	-32889.8
0.05	0.65	0.05940848	0.694298222	0.000328502	0.011880884	0.012009	-19790.2
0	0.7	0	0.747817898	0	0.012581095	0.012581	2071.046
composition Pump A = x	composition Pump B = (1-x)	Base line	final calory				Calory (J/mol)
1.0000	0.0000	208.8719	0				0
0.8294	0.1706	940.599889	85472.29897				755.75689
0.6907	0.3093	479.197254	82519.69725				859.02561
0.5781	0.4219	807.685749	93817.58574				880.3285
0.4819	0.5181	745.907478	97005.70748				885.94728
0.3956	0.6044	885.789898	97865.7894				776.29089
0.3282	0.6718	1009.92291	96544.22291				719.81889
0.2659	0.7347	1182.77097	92895.57097				686.72728
0.2185	0.7815	1289.24818	87074.44818				571.11222
0.1850	0.8150	1456.4258	79914.1258				479.47175
0.1286	0.8714	1599.51099	69096.01099				401.90808
0.0948	0.9052	1592.81782	55809.91782				322.27708
0.0575	0.9425	1801.49895	34491.09895				181.21905
0.0274	0.9726	1997.85098	21667.85098				108.25857
0.0000	1.0000	2071.046	0				0

- [1] PUMP A의 유속
- [2] PUMP B의 유속
- [3] PUMP A의 보정 유속
- [4] PUMP B의 보정 유속
- [5] PUMP A의 몰 유속 ... (A의 밀도 / A의 분자량) * A의 보정 유속
- [6] PUMP B의 몰 유속 ... (B의 밀도 / B의 분자량) * B의 보정 유속
- [7] 전체 몰 유속 ... PUMP A의 몰 유속 + PUMP B의 몰 유속
- [8] 측정 열량(micro Watt) ... 실험 후 얻은 데이터
- [9] A의 조성... A의 몰 유속 / 전체 몰 유속
- [10] B의 조성 ... 1 - A의 조성
- [11] 기준선의 값... 실험 방법 【5】 part 참고
- [12] 최종 열량 ... 기준선의 값 - 측정 열량
- [13] 과잉 엔탈피 ... 최종 열량의 단위 환산 (micro Watt \longrightarrow J/mol)
(최종 열량 * 60) / (1,000,000 * 전체 몰 유속)

결과적으로, 하단 마지막 컬럼이 조성에 따른 과잉 엔탈피의 계산 값을 나타내 주고 있으며 이것을 그래프에 나타내면 아래와 같다.



5. 참고 문헌

- [1] CSC 4400 – Isothermal Microcalorimeter User's Manual
- [2] J. Bevan Ott and Jadwiga T. Sipowska " Applications of Calorimetry to Nonelectrolyte Solutions" J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 987–1004
- [3] Bose, E. " Calorimetric studies." Z. Phys. Chem. 1907, 58, 585–624