

열장흐름분획법에서 머무름 거동에 영향을 미치는 중력 효과에 관한 연구

송병수, 류기석, 박종원, 민병렬
연세대학교 공과대학 화학공학과

The Study on the Gravitational Effect influencing Retention Behavior in Thermal FFF.

Song Byoung Su, Ryoo Ki Seok, Pak Jong Won, Min Byoung Ryul
Dept. of Chem. Eng. Yonsei University, Seoul(120-749), Korea

1. 서 론

거대분자의 분리는 세계적으로 분리과학자들의 관심 및 활동을 유발시켜 왔다. 의학 생물학, 생물 공학, 농학 및 고분자 공학의 발전에 따라 거대분자의 분리에 관한 필요성이 야기되었으며 건강과 관련하여 인간과 관계된 혼합물의 분리에 대한 요구가 증대됨에 따라 이 분야의 연구가 활발히 진행되고 있다. 거대분자의 분리 방법으로는 크로마토그래피(Chromatography), 전기 영동(Electrophoresis), 장흐름분획법(Field Flow Fractionation, FFF)등이 있으며 이들 중 FFF는 거대분자와 colloid 입자 등의 분리에 널리 적용할 수 있는 분리 기술이다.

FFF는 장치와 이론이 간단하여 수학적 접근이 용이하며 작동 조건의 조절이 쉽고, 용매 조성의 선택이 용이하므로 시료 성분의 안정성 및 분리능을 극대화할 수 있고, 고정상을 사용하지 않으므로 시료의 변성을 야기하지 않고, 장의 세기를 프로그램화하여 외부장의 세기를 점차적으로 줄이면 분자량 분포가 넓은 시료를 효율적으로 분리할 수 있는 등의 장점으로 인해 많은 분리 기술자들의 관심을 모으고 있다.

본 연구에서는 추진력을 온도차(temperature difference) 또는 열장(thermal field)으로 하는 평판형 열장흐름분획법 장치에서 머무름 거동에 영향을 미치는

중력 효과에 관해 연구를 하려고 한다. .

2. 이 론

FFF는 좁은 유로(channel)내에 이동상의 흐름을 층류(laminar flow)로 흐르게 하고 channel의 수직 방향으로 추진력(driving force)을 가함으로써 혼합물을 선택적으로 분리하는 기술이다. 매끄럽게 연마된 두 평판 사이의 얇은 유로 사이를 이동상이 흐르는데 유속이 충분히 느리면(Reynolds number, $Re < 2100$) 이상적인 경우, 포물선 형태의 속도 분포가 형성된다. 시료 주입기(injector)를 통해 용질을 주입하면 두 벽면 사이의 온도차에 의한 열확산(thermal diffusion)에 의해 용질들이 차가운 벽면(축적벽, accumulation wall)으로 압착된다. 이때 형성된 용질의 농도구배(concentration gradient)는 필연적으로 엔트로피가 증가하려는 열역학 제2법칙에 의해 열확산의 반대 방향으로 확산(normal diffusion)을 야기시키고 정상 상태가 설정되면 용질은 분자량의 크기에 따른 지수적인 분포를 나타낸다. 흐름 가운데 부분의 이동상 속도가 가장 빠르므로 제일 윗 부분에 위치한 저분자로부터 용출이 시작되고 분리는 이루어진다. 이 때 이상적인 층류흐름을 나타내는 수학적 관계식은 다음과 같다.

$$R = 6 \lambda [\coth(2 \lambda)^{-1} - 2 \lambda] \quad (1)$$

여기서 R은 머무름 비이고 λ 는 channel 두께에 대한 용질층의 평균 두께이다. 이 (1) 식은 용매의 점도와 열전도도를 고려하지 않은 식이다. 여기서 구한 λ 는 온도의 함수인 용매의 점도와 열전도도를 감안하여 구했다.

$$\frac{1}{\eta} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (2)$$

상수 a_i 는 다양한 온도에서 점도 데이터가 (2)식에 따라 맞추어 질 때 발견될 수 있는 경험적인 상수이다.

열전도도, κ 의 온도 의존은 보통 다음과 같이 표현된다.

$$\kappa = b_0 + b_1 (T - T_c) \quad (3)$$

b_0 와 T_c 는 각각 열전도도와 차가운 벽에서의 온도이다.

변수 b_1 는 대개 $d\kappa/dT$ 로서 표시되는데, 실험 온도 범위에서는 상수로 고려된다.

3. 실험 장치와 방법

본 실험에 사용된 system은 HPLC(High Performance Liquid Chromatography, 고성능 액체크로마토그래피) system에서 분리관(column)을 FFF channel로 대체시킨 것이다. system의 구성 요소를 보면 이동상(mobile phase) 저장 용기, pump, 시료 주입기, 분리가 일어나는 channel, 검출기, 기록계, 열장을 조절하기 위한 온도 조절기로 구성되어 있다.

pump는 Waters 510, 시료 주입기는 U6K injector, 검출기는 Waters Tunable 486 UV Detector를 사용하였다.

장치를 setting한 후 위쪽 구리판의 구멍에 넣은 220V 1000W 짜리 cartridge heater에 전원을 넣고, 수돗물을 아래 구리판으로 순환시킨 다음 pump를 가동시켜 정상 상태에 도달할 때까지 이동상을 흘려 보냈다.

찬벽의 온도는 수도물의 유량으로 조절할 수 있었고, 뜨거운 벽의 온도는 PID controller의 setting온도를 조절하여 변화시켰다. 정확한 온도 측정을 위해 구리판의 channel에 가까운 지점에 6.5mm 구멍을 여러 개 뚫어 thermocouple sensor을 넣었다. 시료의 주입은 25 μ L 주사기를 이용해 미리 제조된 시료를 주입하여 각각의 조건 변화에 따른 머무름의 변화를 살펴보았다.

유속은 일정하게 유지하고 열장흐름분획장치를 하향 흐름 방향과 상향 흐름 방향으로 각도를 줌으로써 실험을 하였다.

5. 결 론

열장흐름분획장치에서 중력 효과에 의한 머무름 거동에 관한 연구로부터 다음의 결과를 얻었다.

1. 하향 흐름인 경우 수평면으로부터의 열장흐름분획장치의 각도가 증가함에 따라 흐름과 같은 방향으로 작용하는 중력 효과에 의해 고분자 시료의 머무름 시간은 짧게 되었고, 무차원 변수 λ 의 값을 증가시켰다.

2. 상향 흐름인 경우 수평면으로부터의 열장흐름분획장치의 각도가 증가함에 따라 흐름과 반대 방향으로 작용하는 중력 효과에 의해 고분자 시료의 머무름 시간은 길게 되었고, 무차원 변수 λ 의 값을 감소시켰다.

3. 두 고분자의 머무름 시간의 차는 하향 흐름에서는 각도가 증가함에 따라 감소하고 상향 흐름에서는 각도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 이를 통해 분리능은 하향 흐름에서는 각도가 증가함에 따라 저하되고 상향 흐름에서는 각도가 증가함에 따라 향상됨을 알 수 있었다.

6. 참고 문헌

- [1] P. Stephan Williams and J. Calvin Giddings, *Anal. Chem.*, 59, 2038-2044 (1987).
- [2] Giddings J.C.; Yang E.J.; Myers M.N., *Anal. Chem.*, 46, 1924-1930 (1974).
- [3] Williams P.S.; Giddings J.C.; *Anal. Chem.*, 59, 2038-2044 (1987).
- [4] Martin E. Schimpf, *Journal of Chrom.*, 517, 405-421 (1990).
- [5] Giddings J.C., *Sep. Sci. Technol.*, 19, 831-847 (1984).
- [6] A.C. van Asten et al, *J. Chromatogr. A.*, 676, 361-373 (1994).