

PIM을 이용한 흡착평형식의 결정

한순구, 이주원, 정용안, 노경호
 초정밀분리기술센터, 인하대학교, 화학공학과

Determination of Adsorption Isotherm by PIM

Soon Koo Han, Ju Weon Lee, Yong An Jung, Kyoung Ho Row
 Center for Advanced Bioseparation Technology, Dept. of Chem. Eng.,
 Inha University, Inchoen 402-751, Korea

서론

흡착평형식은 크로마토그래피에서의 물질의 체류 및 흡착량을 연구하는데 필수적으로 제조용 혹은 산업용 흡착공정을 설계하거나 분석하는데 매우 중요한 역할을 한다. 이러한 면에서 흡착평형식은 크로마토그래피에서 광범위한 농도범위에서 정량적으로 두 상간에 용질의 평형분포를 나타내 준다. 그러므로 흡착이 일어나는 동안에 이동상, 용질, 흡착제뿐만 아니라 이들간의 상호작용에 대해서 흡착평형식으로부터 얻을 수 있다[1]. 이러한 중요성에 근거하여 흡착평형식을 빠른 시간에 정확하고 편리하게 측정하는 방법이 요구되어짐에 따라 HPLC를 이용하여 흡착평형식을 결정하는 방법이 기존의 정적 방법[2, 3]에 비해서 많이 이용되고 있다.

예전부터 흡착평형식은 주로 정적 방법에 의하여 측정하였다[2, 3]. 이는 용액에 흡착제를 넣은 양에 대해 용질의 농도 변화를 측정해 계산하는 방법이다. 그러나 이 방법은 시간이 많이 걸리며 평형에 도달했는지가 불확실하고 정확한 실험을 하기 위해서는 많은 양의 용질과 흡착제를 필요로 한다. 특히, 역상 크로마토그래피에서는 비극성 흡착제가 사용되는데 이때 용매는 물을 기본으로 하는 극성용매이므로 실험적으로 어려움이 있다. 크로마토그래피를 이용하여 흡착평형식을 결정하는 방법은 이런 문제점을 해결하기 위해 peak의 용출곡선을 이용하게 된다. 크로마토그래피 컬럼의 입구에서 용질의 농도를 계단 함수적으로 증가시키거나 감소시키는 방법이 있다. 용질의 농도를 증가시킬 때 컬럼 출구에서 용질의 농도가 급속히 증가하다가 일정해지며 농도를 감소시킬 때는 용질의 농도가 일정하다가 점차로 아래로 불룩하게 감소한다. 체류부피와 이동상 중 용질의 농도간의 곡선에 있어서 앞 경계선과 뒷 경계선의 차이는 앞부분의 경우 self-sharpening과 뒷부분의 경우 확산 거동이 일어나기 때문이다. 흡착평형식이 아래로 불룩한 경우는 항상 이와 같은 경향을 나타낸다[4]. 본 연구에서는 용출곡선으로부터 thymidine의 흡착평형식을 측정하기 위해서 PIM 방법을 사용하였다.

본론

PIM을 이용하여 흡착평형식의 매개변수를 구하였다. 흡착평형식의 매개변수의 의존성을 알게되면 peak의 형태를 수치적으로 계산할 수 있고 수율, 순도 등을 고려한 overload된 조건에서 isocratic과 gradient 이동상의 조성을 최적화 할 수 있게 된다. 단일성분에서는 간단한 Langmuir 흡착모델이 주로 사용되었다.

$$C_s = \frac{aC_m}{1 + bC_m} \quad (1)$$

용질이 크로마토그래피 컬럼을 통과할 때 고정상과 이동상에서의 용질의 농도는 물질수지식으로부터 다음의 일차 편미분방정식과 초기 및 경계조건으로 표시된다[5].

$$u \frac{\partial C m_i}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial C m_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial C s_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

$$t=0, \quad C m(x, t) = 0 \quad (2-1)$$

$$0 \leq t \leq \tau, \quad C m(0, t) = C_0 \quad (2--2)$$

u 는 이동상의 선속도이며, ε 은 공극률이다. 식 (2)는 축방향의 확산을 고려하지 않은 식이다. 식 (1)과 (2)를 해석하기 위해 유한차분법(FDM)이 사용되어 식(5)을 다음과 같이 표시하였다.

$$\begin{aligned} & u \Delta t (C m_{x+\Delta x, t} - C m_{x, t}) + \\ & \varepsilon (C m_{x+\Delta x, t+\Delta t} - C m_{x+\Delta x, t}) + \\ & (1 - \varepsilon) (C s_{x+\Delta x, t+\Delta t} - C s_{x+\Delta x, t}) = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

식(2)에서는 이동상내에서의 분산을 고려하지 않았기 때문에 컬럼의 길이 방향에 대한 변화량 Δx 를 그 컬럼의 이론단값(HETP)으로 가정하였다. 일정한 양을 주입하여 얻은 peak로부터 크로마토그래피 컬럼의 길이를 이론단수(N)로 나누어서 이론단값으로 정하였다. 식(2)의 해를 구하기 위해서 Langmuir 흡착평형식의 매개변수 a , b 의 값을 알아야 한다. 매개변수 a 값은 체류인자(k')와 phase ratio(β)를 알면 작은 주입량에서의 (4)에 사용된 K 로부터 계산할 수 있다.

$$k' = K\beta \quad (4)$$

$$\beta = \frac{V_s}{V_l} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (5)$$

K 는 평형상수이며 k' 은 체류인자이다. 여기서 V_s 와 V_l 은 각각 컬럼내에서의 고정상의 부피와 이동상의 부피를 말한다. k' 은 다음의 식으로부터 구할 수 있다.

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (6)$$

Langmuir 흡착평형식의 매개변수 b 는 최적화에 의해서 구해졌다. 용출곡선은 초기 임의의 값 b 로부터 실험으로부터 나온 용출곡선의 체류시간을 비교하여 반복계산을 통하여 시간영역에서 비교하여 구하였다.

실험

본 실험에 사용한 시료는 thymidine로서 Sigma에서 구입하였다. Thymidine의 overload 조건에서 흡착평형식을 PIM으로 구하기 위해 50mg/ml의 농도를 만들어 0.015, 0.066, 0.200ml의 주입부피에서의 용출곡선을 각기 얻었다.

모든 실험과정에서 사용된 HPLC는 Waters 사의 600E 펌프(multisolvent delivery system),

486detector(UV-visible tunable wavelength absorbance), U6K injector를 사용하였고, data acquisition system으로 Millennium32를 사용하였다. Lichrosper 100 RP-18(15 μ m, Merck) 충전물을 스텐레스강(3.9 \times 300mm)에 충전하였다. UV detector의 파장은 300nm로 고정하였고 모든 실험은 상온에서 행하였다.

결론

Pulse injection으로부터 thymidine의 크로마토그램과 계산값을 Fig. 1에 나타내었다. 시료의 주입부피가 커짐에 따라 peak의 체류시간이 줄어드는 전형적인 Langmuir 형태를 나타내었다. 시료를 주입하여 얻은 peak로부터는 평형 및 속도상수들을 얻을 수 있으며 moment method, Fourier 영역, 시간영역등에서 실험값과 모델값의 비교를 통해서 얻을 수 있다[7]. 그러나 이 경우는 수학적 모델이 선형 미분 방정식인 경우로 제한하여 비선형 Langmuir 흡착평형식에 적용하기 위해서는 시간영역에 대해서 식(3)의 해를 반복적으로 구해서 Langmuir parameter b를 구하였다. 우선 주입량의 증가에 따른 peak의 모양의 변화에 대해서 실험적으로 확인하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 주입부피가 증가함에 따라서 thymidine의 용출곡선은 대칭의 Gaussian 형태에서 peak의 front의 경사가 급격하게 되는 Langmuir 흡착평형식을 보여주고 있다. 제일 작은 peak의 주입부피는 0.015ml이고 0.200ml의 제일 큰 peak에서는 비대칭적이다. 최적화 방법에 의한 a, b는 각기 7.850, 0.120ml/mg이었다. (Table 1참조) Thymidine에 대한 Langmuir 흡착평형식은 Fig. 2에서 볼 수 있다.

Thymidine의 흡착평형식을 구하기 위해 pulsed-input method를 이용하여 실험값과 결과값을 비교하였다. 시료 주입부피가 커짐에 따라 체류시간이 감소하는 Langmuir 형태를 나타내었으며 이에 Langmuir 식을 대입하여 a값과 b값을 구하였다.

참고문헌

1. 최 용 석, 이 중 호, 노 경 호, 공업화학, 9, 430 (1998).
2. Guiochon, G., Golshan-Shirazi, S., and Katti, A., "Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography", Academic Press, Inc., New York, NY (1994).
3. Barford, R.A., in "HPLC in Biotechnology", W.S. Hancock, Ed., Academic Press, New York, p.63 (1992).
4. DeVault, D., J. Amer. Chem. Soc., 65, 532 (1943).
5. Akgerman, A. and Zardkoohi, M., J. Chem. Eng. Data, 41, 185 (1996).
6. Choi, Y.S. and Row, K.H., "Adsorption Equilibrium of Single Components by Frontal Analysis and Pulsed Input Method", pp.525-528, 제5회 한일분리기술 심포지움, Seoul, August 19-21 (1999).
7. Row, Table 1 The parameters of Langmuir isotherm K.H. and Lee, W.K., J. Chem. Eng. Japan, 19, 173 (1986).

Table 1 The parameters of Langmuir isotherm

	Adsorption parameter	
	a (-)	b (ml/mg)
Thymine	7.850	0.120

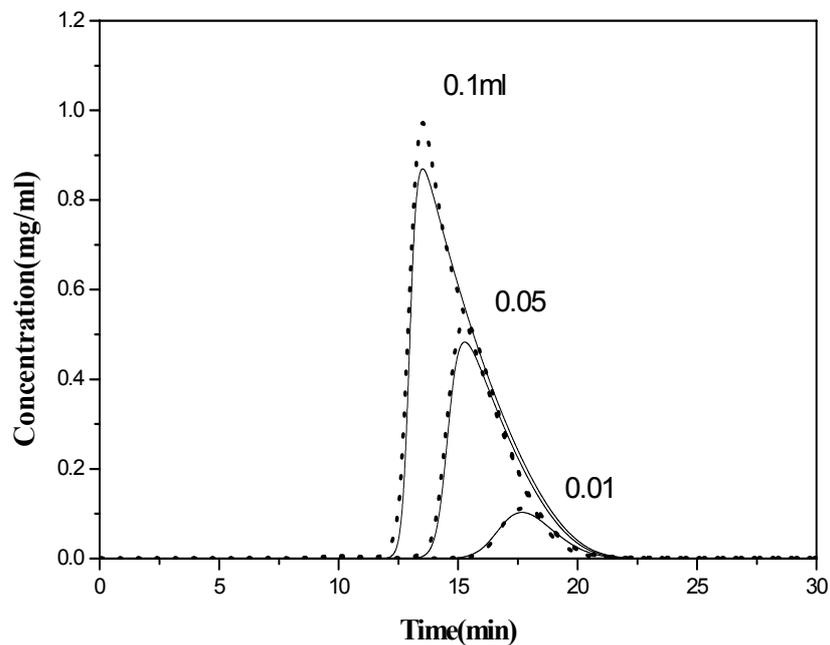


Fig. 1 Variation of peak shapes with injection volumes of thymidine.
(50mg/ml concentration with 0.015, 0.066, 0.200ml injection volume)

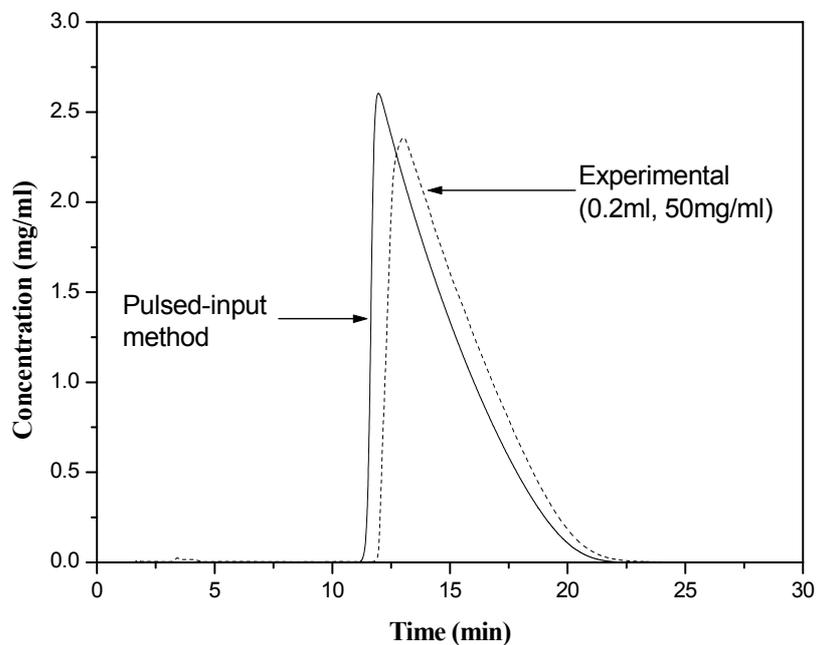


Fig. 2 Comparison of experimental elution profile with PIM.
(50mg/ml concentration with 0.200 ml injection volume of thymidine)