

GPC를 이용한 한외여과막의 분획분자량 측정

정 동 진, 정 건 용*

서울산업대학교 화학공학과

Molecular Weight Cut-Off of Ultrafiltration Membrane Using Gel Permeation Chromatography

Dong Jin Jung, Kun Yong Chung*

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology

1. 서 론

한외여과막의 세공크기는 분자량의 특성이 잘 규명된 macro-molecules나 단백질의 투과도를 측정하여 결정하며 이를 분획분자량 또는 MWCO(molecular weight cut-off)라고 한다. 일반적으로 MWCO는 용질의 제거율이 90%일 때의 분자량으로 결정한다. GPC(Gel Permeation Chromatography)는 용질의 분자량 분포를 잘 나타내는 분석기기로서, 이때 사용되는 용질로서 분자량 분포범위가 넓은 고분자인 dextran이 가장 많이 쓰인다. 이 실험은 dextran을 강하게 흡착하는 막, 0.01 μ m 이상의 기공크기를 갖는 MF 막, 그리고 MWCO가 4500보다 작은 RO 막에는 적용할 수 없다. 이 실험에서는 10,000에서 100,000사이의 MWCO를 갖는 몇 개의 UF 막을 선택하여 각 막의 제거율을 구하여 그 특성을 알아보려고 한다.

2. 이 론

2-1. UF 막의 특성

Fig. 1은 "ideal membrane" 및 "real membrane"에 대한 용질의 제거율을 도시적으로 표현하였다. 하지만 "ideal membrane"에서 보여지는 "pore size distribution"은 실제에선 찾아보기 힘들다. MF 막은 막 표면에서 가장 큰 기공에 바탕을 둔 "absolute rating"이 주어지는 반면, UF 막은 표준조건하에서 막에 의한 제거율이 90%인 용질의 분자량을 나타내는 "nominal rating"이 주어진다.

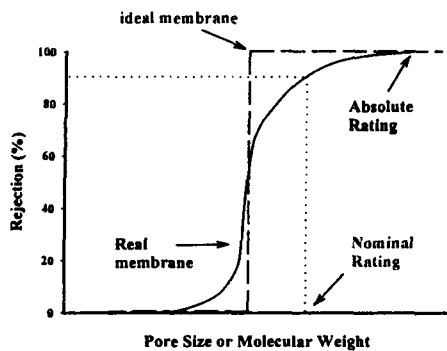


Fig. 1. Relationship between pore size, molecular weight of ideal solutes, and ratings of ideal and real membranes.

따라서 UF 막의 MWCO가 *nominal molecular weight cut-off (NMWCO)* 또는 *nominal molecular weight limit (NMWL)*로 표현되기도 한다.

2-2. 계산

Dextran의 각 분자량 분포별로 GPC를 통하여 공급액과 투과액 그리고 농축액의 피크의 값을 다음의 식을 통하여 농도로 환산할 수 있다.

$$C_i(\text{mg/L}) = \frac{\Delta \omega_i(\text{mV}) \cdot \Delta V_i(\text{mL})}{\sum \Delta V_i(\text{mL})} \cdot \frac{\text{공급액의 농도}(\text{g/L}) \cdot \text{주입량}(\mu\text{L})}{\text{공급액의 피크적분값}} \quad (1)$$

$$\text{공급액의 피크적분값} = \sum [\Delta \omega_i(\text{mV}) \cdot \Delta V_i(\text{mL})] \quad (2)$$

ΔV_i 는 elution 양의 차로 일정하고, $\Delta \omega_i$ 는 일정한 ΔV_i 에 따른 피크높이(mV)의 평균값이다. C_i 는 각 $\text{Log}(\text{MW})$ 에 따른 농도이고, 위식에 의해 계산된 공급액과 투과액의 농도로서 각 $\text{Log}(\text{MW})$ 에 따른 제거율을 구할 수 있다. 즉,

$$R_i(\%) = 1 - \frac{C_{Pi}}{C_{Fi}} \quad (3)$$

$R_i(\%)$ 는 각 $\text{Log}(\text{MW})$ 에 대한 제거율이고, C_{Pi} 와 C_{Fi} 는 각 $\text{Log}(\text{MW})$ 에 따른 투과액과 공급액의 농도이다. 일반적으로 MWCO는 제거율이 90%일 때의 $\text{Log}(\text{MW})$ 을 분자량으로 환산한 값으로 결정한다.

3. 실험

각 막을 친수화 시킨 후 제조된 공급액 1wt%-dextran을 Fig. 2와 같이 amicon stirred cell에 넣은 후 각 압력에 대해서 투과실험을 하였다. 이때, magnetic stirred bar의 속도는 250 ± 25 rpm이고, 온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 이며, pH는 7 ± 0.5 로 일정하게 유지한다. 투과액의 양은 공급액의 10% 이내로 하였다. 제조된 dextran 표준용액으로 Fig. 3과 같이 "elution volume"에 따른 "Log(MW)"의 표준검량선을 작성한다.

이때, M930 용매이송펌프의 유속과 압력은 0.80mL/min 및 550±10psi 이고, Waters 2410 RI 검출기의 감도와 scale factor는 16 및 20이며, 컬럼의 온도는 35℃, 그리고 모든 용액의 주입량은 100μL로 일정하게 유지한다. 시린지필터로 여과한 공급액과 투과액 그리고 농축액을 시린지를 이용하여 GPC에 주입한다. 주입된 각 용액들은 M930 용매이송펌프에 의해 3개의 컬럼을 통하여 Waters 2410 RI 검출기에 의해 Autochro-GPC software의 화면에 출력된다.

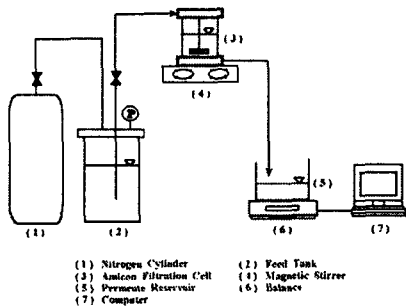


Fig. 2. Amicon stirred cell test device

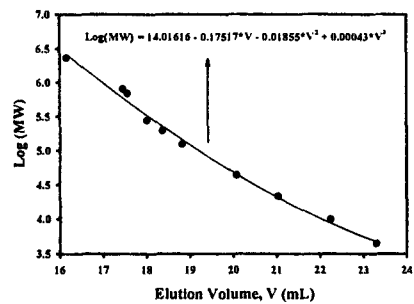


Fig. 3. Calibration curve for the Dextran standard solutions

4. 결과 및 토론

우선 Millipore사의 NMWL이 30,000인 PBTK 막에 대하여 실험을 하였으며, 실험결과는 Fig. 4와 같이 약 1.0bar에서 PBTK막의 dextran에 대한 제거율이 90% 일 때 MWCO는 82,000으로 나타났다. Fig. 5에서는 투과량과 압력변화에 따른 MWCO를 나타내었으며 투과량이 증가할수록 MWCO는 약간의 증가를 보이지만 압력변화에 따른 MWCO는 큰 변화를 보이지 않았다.

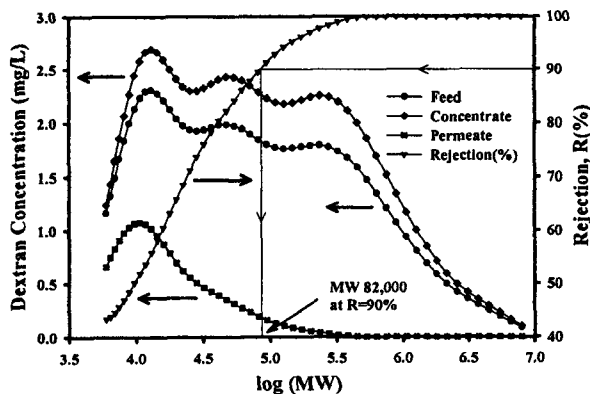


Fig. 4. Concentration distribution of feed and permeate and rejection for PBTK at 1.0bar and 0.65wt%-Dextrans Solution.

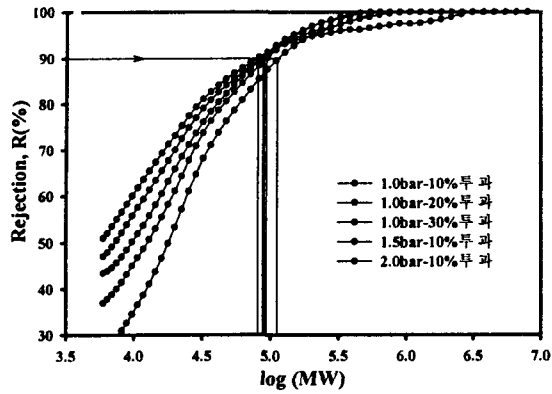


Fig. 5. Rejection with respect to operating pressure for PBTk

5. 참고문헌

1. G. Schock, A. Miquel and R. Birkenberger, "Characterization of ultrafiltration membranes: Cut-off determination by Gel Permeation Chromatography," *J. Membrane Sci.*, **41**, 55 (1989).
2. Brian Rudie, Ron Condiff and Paul Kariniemi, "Influence of operating parameters on ultrafiltration membrane Dextran rejection," *International Congress on Membranes and Membrane Processes* (1990).
3. Davis Dr. and Ron Valus, "Standard test method for Molecular Weight Cutoff Evaluation of flat sheet ultrafiltration membranes," *ASTM Test Method E1343-90* (2001).
4. Nathan Peterson and Ruth Baltus, "Verification of modeling techniques for sieving coefficients of ultrafiltration membranes." Department of Chemical Engineering, Clarkson University, Potsdam, NY. (2002).
4. Munir Cheryan, "Ultrafiltration and microfiltration handbook," Technomic Publishing Company, Inc., USA, 1998.
5. A. Rushton, A.S. Ward and R.G. Holdich, "Solid-liquid filtration and separation technology," Second, Completely Revised Edition, WILEY-VCH, Germany, 2000.
6. Marcel Mulder, "Basic principles of membrane technology," Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.