

## GPC를 이용한 한외여과막의 평가

정 동 진 · 김 천 호\* · 신 현 수\*\* · 민 병 렬\*\*\* · 김 래 현 · 정 건 용<sup>†</sup>

서울산업대학교 화학공학과, \*원자력병원, \*\*(주)영린기기, \*\*연세대학교 화학공학과  
(2003년 5월 12일 접수, 2003년 6월 9일 채택)

### Evaluation of Ultrafiltration Membrane Using Gel Permeation Chromatography

Dong Jin Jung, Chun Ho Kim\*, Hyun Soo Sin\*\*, Byoung Ryul Min\*\*\*, Lae Hyun Kim, and Kun Yong Chung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-706, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Korea Cancer center Hospital, Seoul 139-706, Korea

\*\*Young Lin Instrument Corporation, Anyang 430-817, Korea and

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received May 12, 2003, Accepted June 9, 2003)

**요 약:** 한외여과막의 분획분자량을 결정하기 위하여 dead-end형 셀내에 평막을 설치하고 분자량 분포가 수천 내지 수백만의 혼합 dextran 수용액으로 투과 실험하였다. 원료 용액과 투과액을 GPC로 분석하여 각 분자량에 대한 배제율을 구하고 90% 배제율에 해당하는 dextran 분자량을 분획분자량을 결정하였다. 투과압력을 0.5에서 2.0 bar까지 증가시킬 경우, Millipore사의 PBTK막은 63,000 내지 68,000 daltons로 10% 이내에서 변화하였지만 Millipore사의 PBQK 막 또는 (주)새한의 UE1812막의 분획분자량은 각각 3.5 및 4.3 배 증가하였다. 또한 투과액을 원료용액의 10 내지 40%까지 분리막을 증가시키면서 배제율을 측정 한 결과, PBTK의 분획분자량은 25% 증가하였다.

**Abstract:** The permeation experiments for the aqueous dextran solutions of which the molecular weights were distributed between several thousands and million daltons were carried out using the dead-end cell system equipped with sheet membrane to determine the molecular weight cut-off (MWCO) of ultrafiltration membranes. The dextran rejections with respect to molecular weight were obtained by GPC analysis of feed and permeate solutions, then the MWCO was decided as the dextran molecular weight corresponding to the 90% rejection. The MWCO of PBTK membrane manufactured by Millipore was varied between 63,000 and 68,000 daltons as the pressure increased from 0.5 to 2.0 bar. However, the MWCO of PBQK(Millipore) and UE1812(Saehan) under the above operating pressure increased to 3.5 and 4.3 times, respectively. Also, the MWCO of PBTK increased to 25% as the membrane permeation increased from 10 to 40% of the feed solution.

**Keywords:** ultrafiltration, molecular weight cut-off, dextran, gel permeation chromatography

### 1. 서 론

분리막 기술은 에너지 절약형 분리방법으로 기존의 고 에너지 소비형 기술인 증류, 추출 등의 대체기술로서 크게 대두되고 있으며 특히 수처리 등의 환경관련 분야에도 폭넓게 적용되고 있다. 분리막 공정 설계시에는 장치의 규모를 결정하는 분리막 투과유속과 분리

효율 측정인자로서 용질 배제율을 기본적인 자료로서 사용하게 된다. 이상의 투과유속과 배제율은 기본적으로 분리막 세공크기 및 분리하고자 하는 용질의 상대적인 크기에 주로 의존한다. 그러나 일반적으로 분리막의 세공크기는 넓은 분포를 지니게 되며 그 모양 역시 불규칙하므로 세공크기를 측정하기는 쉽지 않으며 더구나 이를 표준화하기는 매우 힘든 실정이다. 그 중, 비교적 세공크기가 큰 0.1  $\mu\text{m}$  내지 그 이상 크기의 정밀여과막은 전자현미경 (SEM) 또는 gas-liquid, liquid-

<sup>†</sup>주저자(e-mail : kychung@snut.ac.kr)

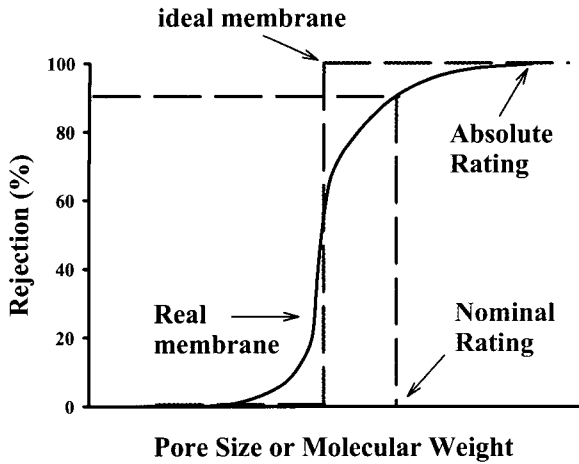
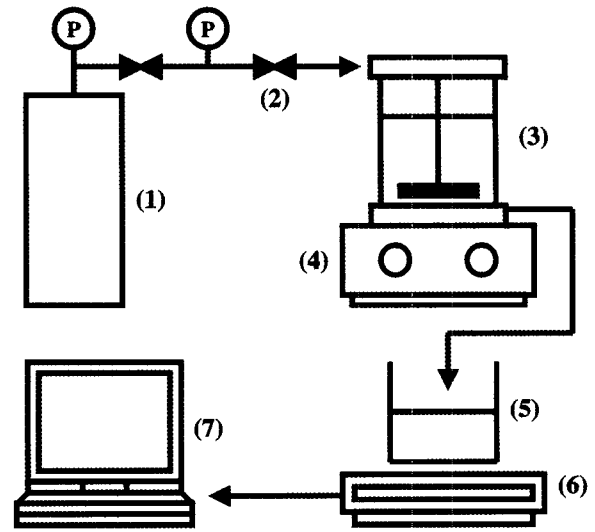


Fig. 1. Relationship between pore size or molecular weight and ratings of ideal and real membranes.

liquid porosimetry 등을 사용하여 세공 크기를 직접 측정할 수 있다. 그러나 주로 단백질 등의 거대 분자물질 분리에 응용되었던 한외여과막의 경우는 세공크기가 작아 전자현미경으로 측정하기 곤란하다. 따라서 분자량의 특성이 잘 규명된 단백질 등의 거대물질을 한외여과막에 투과시켜 그 제거율을 측정하여 이를 분획분자량(MWCO, molecular weight cut-off)이라고 하며 이러한 용질의 분자량을 한외여과막의 세공크기로 사용하고 있다[1-5]. Figure 1은 이상적인 분리막과 실제의 분리막에 대한 용질의 제거율을 비교하여 나타낸 것이다. 실제의 분리막에서는 분자량에 대한 제거율이 S자 형태를 지니게 되며 일반적으로 90% 제거율에 해당하는 용질의 분자량을 한외여과막의 분획분자량으로 정하고 있다. 그러나 투과 실험에 사용 가능한 용질의 분자량 범위는 매우 한정적이다. 그 중 dextran은 분자량의 분포가 광범위하고 분리막 표면에 흡착이 잘 일어나지 않아 안정적이므로 분획분자량 측정에 자주 사용된다. 하지만 단일 분자량 분포를 지닌 dextran은 매우 고가이므로 일반적으로는 분자량 분포가 존재하는 공칭 크기의 dextran을 사용하는데 이 경우에 분리막을 투과하는 입자의 분포는 원료 용액중의 입자 크기보다 상대적으로 작으므로 입자 분포가 동일한 가정하에서 농도를 측정하는 방법으로 제거율을 분석하면 분획분자량의 오차가 클 수 있다. 또한 예상되는 한외여과막의 분획분자량에 적절한 dextran을 구하기 곤란하므로 일반적으로 상용화되어 있는 10,000, 40,000, 70,000 및 500,000 daltons 등의 분자량 분포를 지닌 dextran으



- (1) Nitrogen Cylinder
- (2) Pressure Control Valve
- (3) Amicon Filtration Cell
- (4) Magnetic Stirrer
- (5) Permeate Reservoir
- (6) Balance
- (7) Computer

Fig. 2. Schematic flow diagram of membrane test apparatus.

로 제거율을 측정하고 이를 분획분자량으로 결정하지만 측정범위가 연속적이지 않은 단점이 있다. 최근에는 용질의 분자량 분포를 분석할 수 있는 GPC(Gel permeation chromatography)를 사용하여 한외여과막의 분획분자량이 포함되는 광범위한 분자량의 dextran 용액으로 투과실험을 실시하고 원료용액과 투과액의 분자량 분포를 각각 분석하여 분자량 분포에 대한 제거율 곡선을 구하고 분획분자량을 결정하는 방법이 활용되고 있다[6-8].

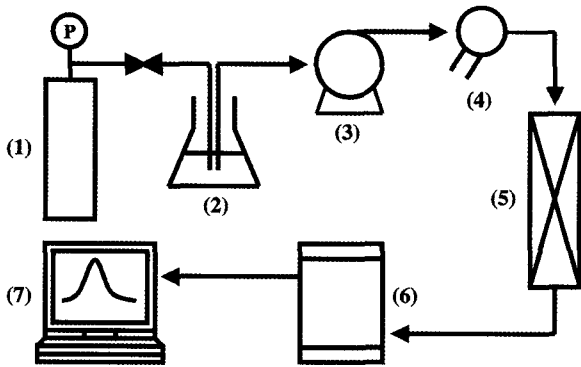
따라서 본 실험에서는 한외여과막으로 널리 사용되는 30,000 내지 100,000 daltons 분획분자량의 상용화된 평막을 dextran 수용액으로 투과 실험하여 얻은 원료액과 투과액을 각각 GPC로 분석하고 각각의 한외여과막의 분획분자량을 측정하였다. 또한 분리막 투과셀의 운전압력과 투과량 등이 분획분자량에 미치는 영향을 측정하여 한외여과막의 특성을 비교 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험장치

#### 2.1.1. 한외여과막 투과실험 장치

Figure 2는 한외여과막 투과실험 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 막 투과장치(3)는 Millipore사의 dead-



(1) Helium Cylinder (5) GPC Columns  
 (2) Eluant (0.1 M-NaNO<sub>3</sub>) (6) Refractive Index Detector  
 (3) Solvent Delivery Pump (7) Data Treatment Software  
 (4) Sample Injector

Fig. 3. GPC flow diagram for molecular weight determination.

end형 교반셀(Model 8200)로서 반지름이 6.4 cm인 평막을 설치할 수 있다. 투과압력은 셀과 연결된 질소탱크(1)와 압력조절 밸브(2)를 사용하여 조절 가능하다. 또한 분리막을 통과한 투과액은 전자저울(6) 위에 놓여진 비이커(5)에 수집되었다.

2.1.2. GPC 분석기기

본 실험에서 사용한 GPC는 RI(Refractive Index)검출기(Waters사, Waters 2410)를 이용하여 용액 중에 함유된 용질의 분자량 분포를 측정하는 장비로서 개략적인 흐름도는 Figure 3에 나타난 바와 같다. 먼저 이동상 용액 속에 용존되어 있는 기체는 헬륨가스를 사용하여 제거하고 HPLC용 용액 이송펌프(영린기기, M930)를 사용하여 연속적으로 흘리면서 이동상 내로 시료를 주입시킨다. 이상의 방법으로 용질이 함유한 용액은 GPC용 칼럼(Waters사, Ultrahydrogel Linear, Ultrahydrogel 500, Ultrahydrogel DP)을 통과하면서 각각의 분자량 크기별로 분리된다. 계속하여 칼럼 뒷부분에 설치된 RI 검출기에서는 각각의 분자량 자료를 수집하여 컴퓨터에 저장하며 마지막으로 자료처리 프로그램(영린기기, Autochro- GPC)을 사용하여 분자량을 분석하고 최종 결과를 얻게 된다.

2.2. 실험물질

2.2.1. 초순수

이 실험에 필요한 용액제조에 사용된 순수는 Elga England사의 Maxima Ultrapure Water 장치를 이용하여 생산된 18.2 MΩ/cm의 초순수이다.

2.2.2. GPC 검량 용액 제조

GPC 검량선을 작성하는데 사용된 표준용액은 PSS (Polymer Standard Service)에서 검증된 dextran 표준시약(WAT054392, Waters)을 사용하여 각 분자량에 대해 0.3~0.5 wt%로 초순수에 용해한 후 0.45 μm의 실린지 필터에 여과하여 사용하였다.

2.2.3. GPC 이동상 제조

GPC의 이동상은 0.1M-NaNO<sub>3</sub> 수용액으로서 진공펌프를 이용하여 0.45 μm 세공크기의 여과지에 투과한 후 초음파를 이용하여 용액 속에 공기를 모두 제거한 후 사용하였다.

2.2.4. 투과실험 용액

투과실험에서 사용된 원료용액은 총 0.65 wt%의 다양한 분자량으로 구성된 dextran 수용액으로서, Sigma Aldrich사의 0.25 wt%의 T-10(MW 10,000), 0.10 wt%의 T-40(MW 40,000), 0.10 wt%의 T-70(MW 70,000), 0.20 wt%의 T-500(MW 500,000), 그리고 0.05 wt%의 sodium azide가 포함되어 있다[3].

2.2.5. 분리막

투과실험에 사용한 한외여과용 분리막은 Table 1에 서와 같이 Millipore사의 polyethersulfone인 PBTK와 PBQK, 그리고 (주)새한에서 생산된 polysulfone 재질의 UE1812 평막을 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 평막 투과실험

본 실험에 사용된 분리막들은 소수성이 강하므로 투과실험 이전에 평막을 10 wt% 에탄올 수용액에 약 20분

Table 1. Characteristics of the Used Ultrafiltration Membranes

Membranes	Materials	Molecular weight cut off(MWCO), [Daltons]	Maker
PBTK	Polyethersulfone	30,000	Millipore
PBQK	Polyethersulfone	50,000	Millipore
UE1812	Polysulfone	50,000~100,000	Saehan

동안 담구어 친수화 시켰다. 투과실험의 운전 압력은 각 막에 대해 0.3, 0.5, 1.0 1.5 그리고 2.0 bar의 조건에서 실시하였다. 또한 교반속도는 250±25 rpm, 온도는 25±1°C로 일정하게 유지하였다. 이상의 운전조건에서 1 시간 동안 투과실험하여 분리막 표면에 막오염 및 농도분극을 충분히 형성시킨 후 공급용액의 10%를 투과액으로 얻을 때까지 투과실험을 실시하였다[3-6].

2.3.2. GPC 분석조건

수용액 내 용해되어 있는 용질의 분자량 분포를 측정하기 위한 GPC의 분석조건은 다음과 같다. 용매 이송펌프의 유속은 0.80 mL/min, RI 검출기의 감도와 척도인자(scale factor)는 각각 16 및 20이며, GPC 컬럼의 온도는 35°C 그리고 모든 시료의 주입량은 100 µL로 일정하게 유지하였다. 분석 실험에 앞서 dextran 표준용액을 분석하여 체류시간(retention time) 또는 용리부피(elution volume)에 따른 분자량의 표준 검량선을 작성하였다. 이때 표준 검량선의 신뢰성 확보를 위하여 각각의 표준용액들에 대해서 3 내지 4회 반복 측정으로 재현성을 확인한 후, 실험 자료를 평균하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자량 측정

Autochro-GPC 프로그램에 나타난 각각의 표준 dextran의 체류시간을 분자량에 대하여 나타내면 Figure 4와 같다. 고차 회귀분석법에 의하여 실험 자료를 분석한 결과, Figure 4에 나타난 3차방정식의 표준 검량선으로 체류시간을 분자량값으로 환산하여 계산할 수 있다. 또한 GPC 분석 피크의 높이(mV)를 다음과 같은 식을 활용하여 각각의 분자량에서의 dextran 농도를 계산할 수 있다.

$$C_i(\text{mg/L}) = \frac{C_F(\text{g/L}) \cdot V_{ini}(\mu\text{L})}{\sum \Delta V_i(\text{mL})} \cdot \frac{\Delta \omega_i(\text{mV}) \cdot \Delta V_i(\text{mL})}{\sum [\Delta \omega_i(\text{mV}) \cdot \Delta V_i(\text{mL})]} \quad (1)$$

여기에서  $C_F$ 는 투과실험시 원료용액의 농도이고  $V_{ini}$ 는 GPC컬럼의 주입량,  $\Delta V_i$ 는 elution 양의 차로 일정하고,  $\Delta \omega_i$ 는 일정한  $\Delta V_i$ 에 따른 피크의 평균높이

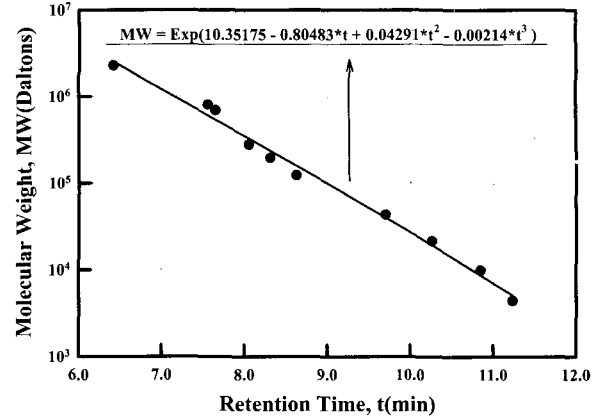


Fig. 4. Calibration curve for the standard dextran molecular weight as a function of retention time.

(mV)이다.  $C_i$ 는 각각의 dextran 분자량에 따른 농도이므로 공급액과 투과액의 농도 분포와 식(2)를 이용하여 dextran 분자량에 대한 분리막의 제거율을 구할 수 있다.

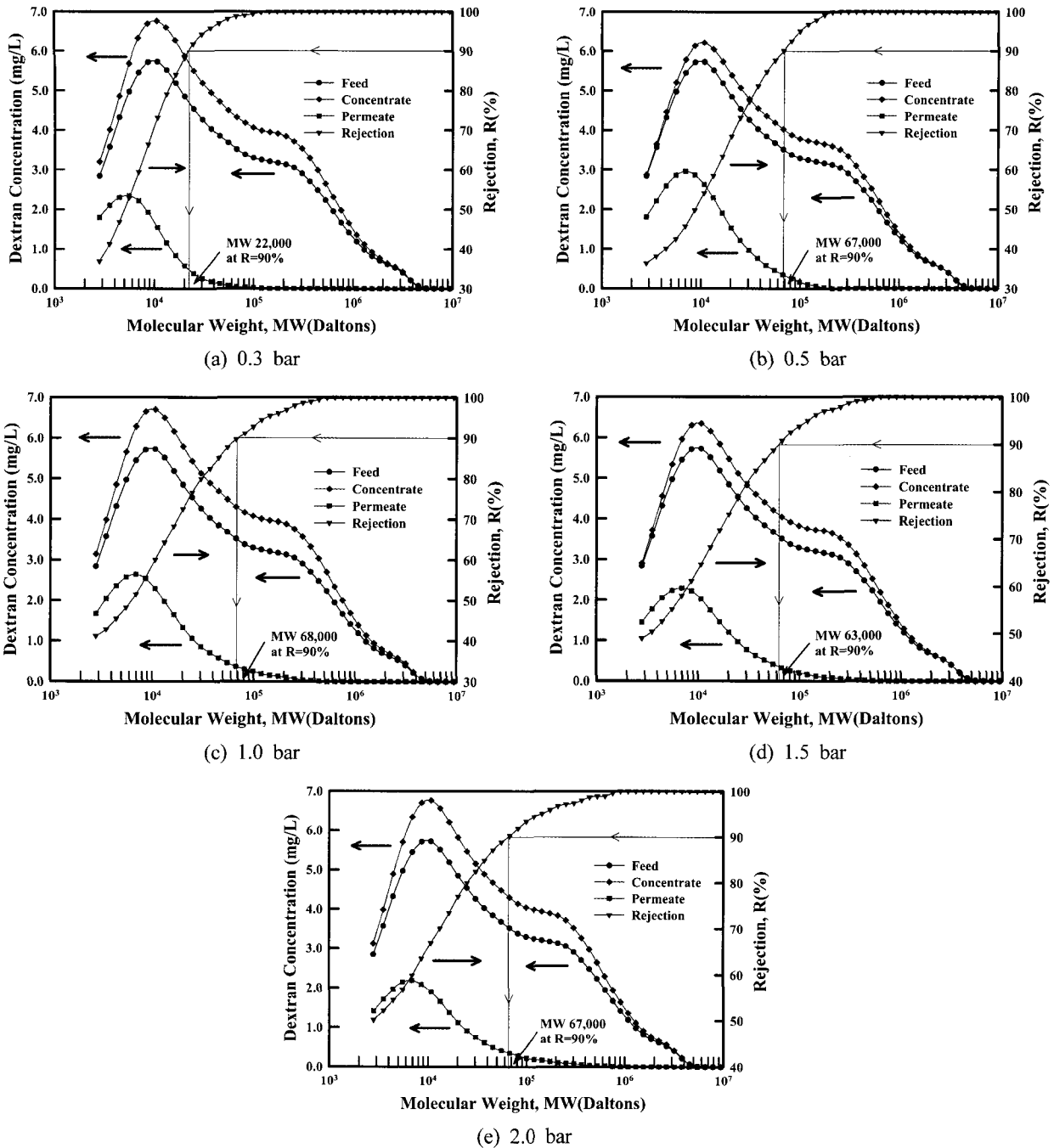
$$R_i(\%) = 1 - \frac{C_{Pi}}{C_{Fi}} \quad (2)$$

$R_i(\%)$ 는 분자량에 대한 제거율이고,  $C_{Pi}$ 와  $C_{Fi}$ 는 각 분자량에 따른 투과액과 공급액의 농도이다. 일반적으로 분리막의 분획분자량은 제거율이 90% 일 때의 분자량 값으로 결정하며[3,4] 본 연구에서도 제거율 90% 일 때 분자량을 분리막의 분획분자량으로 하였다.

3.2. PBTk막

Figure 5는 0.65 wt%의 dextran으로 조성된 원료 용액과 Millipore사의 PBTk막을 통과한 투과액 및 농축액의 분자량 분포를 나타낸 것이다. 또한 각각의 분자량에 대하여 식 (2)의 방법으로 계산된 제거율도 나타내었으며 운전압력에 따른 dextran 제거율을 요약하여 Figure 6에 나타내었다. 90% 제거율에 입각한 분리막의 분획분자량은 0.3 bar에서 22,000, 0.5 bar에서 67,000, 1.0 bar에서 68,000, 1.5 bar에서 63,000, 그리고 2.0 bar에서는 67,000으로 나타났다. 결국 운전압력이 낮은 0.3 bar인 경우를 제외하고는 분획분자량은 63,000 내지 68,000 범위이었다.

또한 투과량에 따른 분획분자량의 영향을 결정하기 위하여 운전압력을 1.0 bar로 유지시키면서 원료용액



**Fig. 5.** Concentration distributions of feed, concentrate and permeate solutions as well as dextran rejections for PBTK membrane at (a) 0.3, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5 and (e) 2.0 bar.

에 대한 투과량의 비를 10%에서 40%까지 증가시키면서 각각의 투과액의 분자량을 측정하여 dextran 제거율을 Figure 7에 나타내었다. 투과액의 비가 10% 일 때의 분획분자량은 68,000, 20%일 때 76,000, 30% 일 때 80,000 그리고 40%일 때 85,000으로 투과액의 비

가 증가하면서 분획분자량이 증가함을 알 수 있다.

### 3.3. PBQK막

Figure 8은 0.65 wt%의 dextran 원료 용액을 Millipore사의 PBQK막에 통과시켜 원료 용액의 10%까지 투과

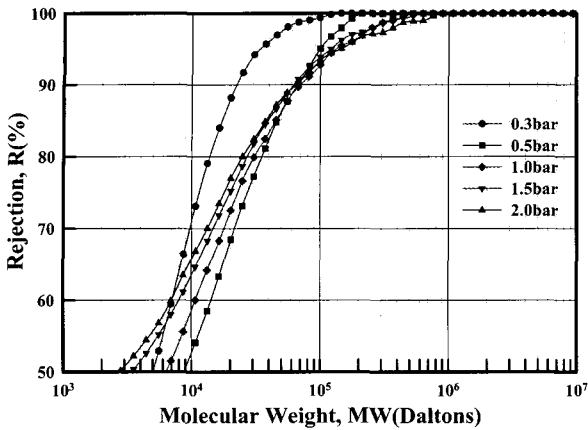


Fig. 6. Rejections for PBTK membrane for the various operating pressures.

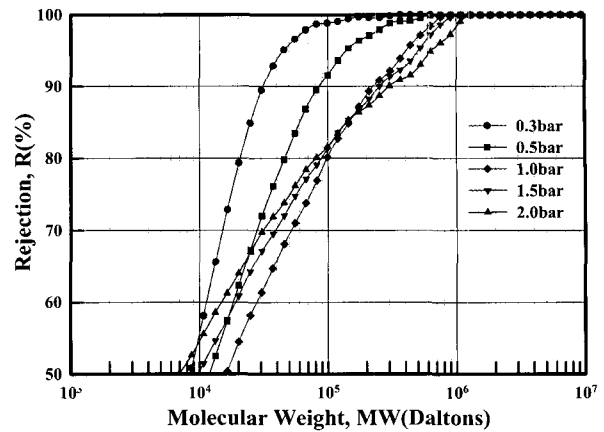


Fig. 8. Rejection for PBQK membrane for the various operating pressures.

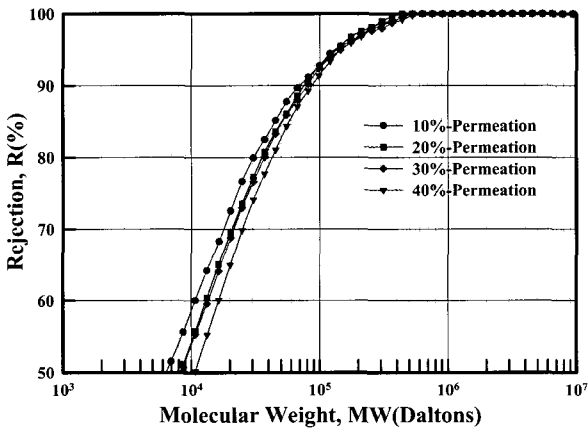


Fig. 7. Rejection PBTK membrane at 1.0 bar for the various permeate volume.

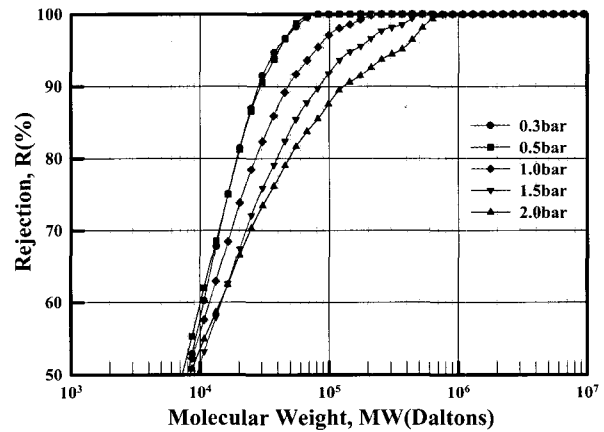


Fig. 9. Rejection for UE1812 membrane for the various operating pressures.

액을 얻은 후, 원료 용액과 투과 용액의 분자량 분포를 GPC로 측정하고 식 (1)과 (2)을 사용하여 계산한 dextran 제거율이다. Dextran 제거율이 90% 일 때 운전압력에 대한 분리막의 분획 분자량은 0.3 bar에서 31,000, 0.5 bar에서 86,000, 1.0 bar에서 230,000, 1.5 bar에서 255,000 그리고 2.0 bar에서는 304,000으로 나타났다. PBQK막의 경우는 앞에서 실험한 PBTK막과는 달리 운전 압력이 증가하면서 분획분자량이 급격하게 증가함을 알 수 있다. 이와같은 현상은 분리막 세공의 구조와 분포 그리고 운전 압력에 따른 농도분극화와 막오염 과정에 대한 특성 등으로 판단되며 보다 자세한 원인의 규명은 분리막의 morphology 및 특성에 관한 연구가 수행되어야 가능할 것이다.

### 3.4. UE1812막

Figure 9 역시 0.65 wt%의 dextran 원료 용액을 (주) 새한에서 제조한 UE1812막에 통과시켜 원료 용액의 10%까지 투과액을 얻은 후, 원료 용액과 투과 용액의 분자량 분포를 GPC로 측정하고 식 (1)과 (2)을 사용하여 계산한 dextran 제거율이다. Dextran 제거율이 90% 일 때 운전압력에 대한 분리막의 분획 분자량은 0.3 bar에서 27,000, 0.5 bar에서 30,000, 1.0 bar에서 49,000, 1.5 bar에서 84,000, 그리고 2.0 bar에서 130,000으로 나타났다. 운전압력이 증가함에 따라서 UE1812막의 분획분자량은 증가하였지만 PBQK막의 경우보다는 작게 증가하였다[6].

#### 4. 결 론

한외여과막의 분획분자량을 결정하기 위하여 dead-end형 셀내에 평막을 설치하고 분자량 분포가 수천 내지 수백만의 광범위한 dextran 수용액을 투과시킨 후, 투과액과 dead-end 셀내에 농축액을 GPC로 각각 분석하여 각 분자량에 대한 배제율을 측정하였다. 본 실험에서는 투과실험에 적용한 운전압력과 dextran 농축도에 따른 한외여과막의 90% 배제율에 해당하는 분획분자량을 측정하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) PBTk 한외여과막의 분획분자량은 투과압력이 낮은 0.3 bar에서 매우 낮았으며 0.5 내지 2 bar에서는 63,000 내지 68,000 daltons으로 10% 이내에서 변화하였다. 그러나 분획분자량이 보다 큰 PBQK 한외여과막의 경우, 투과압력이 0.3에서 2.0 bar로 증가함에 따라서 분획분자량은 31,000 daltons에서 10배 가량 증가하였다. 또한 UE1812 한외여과막의 분획분자량 역시 0.3 bar일 때 27,000에서 2.0 bar 일 때 130,000 daltons로 5배 가량 증가하였다.

일반적으로 투과압력이 증가하면 분리막 표면에 근처에 형성된 케이크층내에 작은 입자가 부분적으로 분리막을 통과할 수 있으므로 배제율이 감소되며 결국 분획분자량이 증가하게 된다. 특히 본 투과실험에서와 같이 저분자로부터 고분자의 광범위한 입자 분포를 지니는 혼합 dextran 용액을 분리막에 투과시킬 경우, 저분자와 고분자의 dextran 입자는 배제율에 대하여 상호 영향을 미칠 수 있으므로 분자량 분포가 좁을 경우 보다 투과압력 효과가 클 수 있다. 또한 분리막의 특성 및 세공 분포 등에 따라서 압력에 의한 배제율의 영향은 차이가 있을 수 있다.

(2) 투과실험을 진행하면서 원료 용액이 농축되면 점차적으로 분리막 표면에 케이크가 형성되고 광범위한 분포를 가진 dextran 케이크가 배제율에 영향을 미칠 수 있다. PBTk 막에 대하여 투과압력을 1.0 bar로 일정하게 유지하면서 투과액량을 초기 원액의 10 내지 40%까지 점차적으로 증가시키면서 배제율을 측정한 결과, 분획분자량이 68,000에서 85,000 daltons로 25% 증가하였다.

따라서 한외여과막의 분획분자량을 결정하는 방법으로 광범위한 분자량 분포를 지니는 혼합 dextran 용

액으로 단 1회의 투과실험을 실시하고 GPC로 분자량 분포를 측정하여 분자량에 대한 dextran 배제율을 구하면 매우 편리하게 분획분자량을 결정할 수 있다. 하지만 입자 크기가 매우 상이한 dextran이 동시에 존재하므로 투과 압력, 농축율 및 교반속도 등의 투과실험 조건이 분획분자량 결정에 크게 영향을 미칠 수 있으므로 적절한 운전조건의 선택이 매우 중요하다.

#### 감 사

본 연구는 한국산업기술평가원 표준화기술개발사업에 의하여 수행되었기에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 정건용, 장규만, 서성조, "액체전이법을 이용한 정밀여과막 오염의 특성 평가", *멤브레인* 9(4), 221 (1999).
2. S. Nakao, "Determination of pore size and pore size distribution 3. Filtration membranes", *J. Membrane Sci.*, **96**, 131 (1994).
3. M. Cheryan, "Ultrafiltration and microfiltration handbook", Technomic Publishing Co., Lancaster, PA (1998).
4. Marcel Mulder, "Basic principles of membrane technology", Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1996).
5. 한국막학회, "막분리 기초", 자유아카데미 (1996).
6. Davis Dr. and Ron Valus, "Standard test method for Molecular Weight Cutoff Evaluation of flat sheet ultrafiltration membranes", ASTM Test Method E1343-90 (2001).
7. G. Schock, A. Miquel and R. Birkenberger, "Characterization of ultrafiltration membranes: Cut-off determination by Gel Permeation Chromatography", *J. Membrane Sci.*, **41**, 55 (1989).
8. B. Rudie, R. Condiff, and P. Kariniemi, "Influence of operating parameters on ultrafiltration membrane dextran rejection", ICOM (1990).