

활성탄을 포함하는 몇 가지 흡착제의 동공부피 분포와
이들의 흡착제에 대한 타르, 유기산 등 연초 에어로솔
성분의 흡착률과의 관련성

姜益均·韓相鉉·金勇權†·車銀姬

경희대학교 문리과대학 화학과

*광운대학교 이과대학 화학과

† (1988. 12. 6 접수)

A Study on the Relationship between the Pore Volume Distributions
of Some Adsorbents Including Charcoal and the Rates of
Adsorption of a Number of Cigarette Aerosol Ingredients
such as Tar, Nicotine and etc.

Ick Kyun Kang, Sang Hyun Han*, Yong Kwon Kim†, and Eun Hee Cha

Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea

*Department of Chemistry, Kwang Woon University, Seoul 139-050, Korea

(Received December 6, 1988)

요약. 타르, 니코틴 등 몇 가지 연초 에어로솔 성분의 흡착거동을 해석한 결과 비교적 저비점 피흡착질의 흡착률은 축적 동공부피의 증가와 더불어 증가하였다. 반면 비교적 고비점 피흡착질의 흡착률은 보다 작은 반경의 동공부피가 증가할수록 감소하였다. 여기에 사용된 흡착제는 활성탄, 실리카겔, 알루미나 및 활성백토이었다. 비표면적이 큰 흡착제가 보다 큰 흡착률을 가진다는 일반적인 경향은 고비점 피흡착질에 대해서는 성립되지 않았다. 이상의 결과는 위의 흡착거동을 탈착동온식을 기초로 하여 동공부피 분포와 관련시켜 검토하므로써 얻어진 것이다.

ABSTRACT. The analysis of adsorption behaviors of some cigarette aerosol ingredients such as tar, nicotine, carbon monoxide and a number of organic acids has shown that the rates of adsorption of the adsorbates of lower boiling point had increased in accordance with increasing cumulative pore volume, while that of higher boiling point decreased with increasing pore volume of smaller radius. The adsorbents used here were charcoal, silica gel, alumina, and activated clay. The common principle that the adsorbents of greater specific surface area adsorb the larger amount of adsorbates appeared to be disturbed in the adsorption of higher boiling point adsorbates. This confirmation was made mainly by analyzing the adsorption behaviors with regard to the pore volume distributions evaluated on the bases of desorption isotherms.

서 론

본 실험은 몇 가지 흡착제에 대하여 그 축적 동공부피 (cumulative pore volume) 및 동공부피 분포와 피흡착질의 흡착률과의 관계를 고찰한 것

이다. 흡착제로는 활성탄, 실리카겔, 알루미나 활성백토를 택하였으며, 피흡착질로서는 연초 에어로솔 중의 니코틴, 타르, 일산화탄소와 몇 가지 유기산을 택하였다.

흡착제의 동공부피 분포는 동공의 형태를 원통

형이라고 가정한 종래의 방법 중 양쪽 끝이 다 열린 원통형이라고 보는 Barrett, Joyner 와 Halenda(B. J. H.)의 제안¹과 한쪽 끝이 막힌 원통형이라고 보는 Cranston 과 Inkley(C. I.)의 제안²에 의거하여 계산한 것과, 동공의 형태를 가정 함없이 흡·탈착 각 단계에서 hydraulic radius를 설정하고 이 반경 분포를 종래의 동공크기 분포에 대치하는 Brunauer, Mikhail 와 Boder(B. M. B.)의 방법³에 의거하여 계산하였고, 이를 각 수치를 흡착거동과 관련 검토하였다.

연초 에어로솔의 흡착실험은 연초실험법⁴에 따라 진행되었으며, 따라서 궤련 필터에 충전된 흡착제 층에서 실제로 일어나는 흡착과정은 비평형이다. 일반적으로 연초실험법에는 흡착 진행시의 흡착제 층의 온도를 특기하지 않고 있다. 예컨대 궤련 필터의 여과 효율(filtration efficiency)을 다룬 Dobrowsky⁵라든가 Sloan 과 Curran⁶ 등의 논문에서 흡착 진행 온도는 기재하지 않고 있다. 생각컨데 흡착 진행시에 흡착제 층의 온도는 층의 중심부에서 바깥 쪽으로 특유의 경사를 가질 것이며, 각 필터 시료중의 흡착제 층의 각 실험단계의 온도도 염격히 동일하지 않을 것이다. 따라서 이러한 과정에서 얻은 결과는 연초실험법에 규정된 바 동일조건에서의 수치로서의 가치만을 가질 것이다. 그러나 이 수치로서 Shields 와 Lowell 이 보고⁷한 "흡착제에 대한 기체의 흡착량은 흡착제의 표면적과 함수관계에 있다"는 등의 일반성을 검토하는 데에는 큰 무리가 없다고 본다. 본 실험결과로서는 위 일반성을 축적 동공부피로서 설명할 수 있을 뿐 아니라 타르에서와 같이 이러한 일반성이 성립되지 않는 경우에 대한 해명이 가능하다. 즉 타르 및 본 실험에서 취급한 유기산과 같이 비점이 비교적 높은 피흡착질은 흡착의 실제 과정에서 상대 압력이 높을 것으로 예상되기 때문에 흡착제의 비표면적이 커도, 동공부피 분포에 있어서 작은 반경의 동공의 비율이 큰 흡착제에 대해서는 흡착률이 감소될 것이다.

흡착률과 동공부피 분포와의 관계를 비교 검토 하므로써 동공부피 분포 결정법^{8,9}을 평가할 수도 있다.

Table 1. Classification of adsorbents

Adsorbents	Particle size (mesh)	Reagents
Carbon	1 50~100	Charcoal activated (G)
	2 200~230	Charcoal activated (G)
	3 200~230	Carbon activated (P)
	4 18~ 30	Charcoal activated (G)
Silica gel	1 200~230	Silica gel
	2 6×16	Silica gel (Union Carbide)
Alumina	1 200~230	Aluminium oxide, activated
	2 (1/8 inch)	Alumina (Union Carbide)
Clay	1 200~230	Activatedclay
	2 18~ 30	Activatedclay

실 험

기 기. 본 실험에서 흡착제의 축적 동공부피 측정은 DigiSorb 2600(Micromeritics Co.)에 의하였고, 궤련 연기 성분 중 니코틴, 타르, 일산화탄소 및 몇 가지 유기산의 흡착률은 Automated smoking machine(Phillip Morris Co.), GC(Hewlett Packard 5880 A)와 Non Dispersive Infra-Red instrument(NDIR : Filtrona Co. Model 302)로 측정하였다.

시약 및 흡착제. 모든 시약은 특급 및 일급을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 흡착제는 Union Carbide사 제를 제외한 모두를 분쇄한 후 표준 망체로 입자의 크기 별로 걸러서 Table 1과 같이 구분하였다.

흡착제의 축적 동공부피 측정. 각 흡착제의 축적 동공부피는 필요한 전처리를 거친 후, -195.8°C 정온에서 DigiSorb 2600으로 측정하였다.

니코틴, 타르, 일산화탄소 및 몇 가지 유기산의 흡착률 측정. 표준 궤련은 직경 7.9 mm, 총 길이 85 mm, 각초(shredded tobacco)부위 50 mm, 필터부위 35 mm, 흡인과정에 있어서의 압력 차는 각초 부위의 입출구가 $32 \pm 3 \text{ mmH}_2\text{O}$, 필터부위의 입출구가 $120 \pm 3 \text{ mmH}_2\text{O}$, 평균중량이 $700 \pm 10 \text{ mg}$ 인 것을 궤련시료 선별법¹⁰에 의하여 선별하여 사용하였다.

표준 궤련의 필터부위에 10.0 mg의 Carbon 1, 2, 3, Silica gel 1, Alumina 1, Clay 1을 충전

Table 2. Pore informations and the corresponding percent adsorptions

Sample	Cumulative pore volume (ml/g)						R_{\max} (A)						
	B.J.H.		C.I.		B.M.B.		B.J.H.		C.I.		B.M.B.		
	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	
Carbon	1	0.190	0.178	0.276	0.261	0.114	0.110	20.5	13	13	15	21	15
	2	0.266	0.252	0.363	0.363	0.160	0.162	19.8	13.5	20.5	13	20.5	13
	3	0.291	0.279	0.342	0.324	0.177	0.167	12.9	13.3	13	13	21	13
	4	0.182	0.176	0.259	0.255	0.110	0.106	12	19	13	15	13	15
Silica gel	1	0.819	0.085	1.065	1.065	0.633	0.631	30.3	47	33	33	33	49
	2	0.441	0.433	0.549	0.545	0.251	0.252	12.8	13	13	13	13	13
Alumina	1	0.250	0.228	0.286	0.276	0.184	0.156	18.5	19.7	21	22	21	22
	2	0.388	0.374	0.531	0.454	0.269	0.249	19.5	16	21	17	21	17
Clay	1	0.173	0.173	0.197	0.129	0.157	0.083	18.5	62	20	65	20	65
	2	0.111	0.106	0.134	0.086	0.083	0.049	19.5	17	20.5	18.5	20.5	43

B.J.H.	$V_{R_{\max}}/V_{\text{cum}}$				Surface area (m ² /g)				Percent Adsorption (%/g)				
	C.I.		B.M.B.		B.E.T.	B.J.H.		C.I.					
	D	A	D	A		D	A	D	A	Nicotine	Tar	CO	
0.262	0.388	0.197	0.264	0.204	0.256	1092	239	215	439	408	26.7	9.2	5.4
0.274	0.325	0.205	0.236	0.214	0.209	1163	316	299	543	542	97.7	85.7	28.6
0.165	0.255	0.149	0.251	0.137	0.196	961	268	259	401	396	100	98.0	25.9
0.260	0.315	0.191	0.223	0.186	0.222	1080	224	215	406	407	-19.2	9.6	-4.9
0.363	0.179	0.316	0.159	0.296	0.157	504	632	558	852	801	24.4	6.1	-3.2
0.301	0.307	0.261	0.257	0.233	0.225	612	547	523	761	760	-10.4	8.0	2.7
0.296	0.206	0.286	0.218	0.241	0.184	158	230	193	303	263	7.0	12.2	-1.1
0.349	0.217	0.296	0.216	0.268	0.183	330	381	345	557	484	8.3	8.3	2.8
0.197	0.127	0.218	0.149	0.157	0.164	80	97	63	131	93	41.9	23.5	10.3
0.218	0.243	0.214	0.362	0.168	0.310	77	74	52	101	72	-6.7	9.8	0.6

D: Calculated by desorption isotherms, A: Calculated by adsorption isotherms.

하여 0.1~0.2 mm의 흡착제 층을 형성한 궤련시료와, 200mg의 Carbon 4, Silica gel 2, Alumina 2, Clay 2를 충전하여 약 7mm의 흡착제 층을 형성한 궤련시료를 흡착실험에 제공하였다.

동일한 궤련시료 20본으로 니코틴, 타르, 일산화탄소의 흡착률을 담배 연기 성분분석법¹⁰에 의거하여 측정하였으며, 팔미틴산, 스테아린산, 올레인산, 리놀레인산 및 리놀레닌산의 흡착률을 내부 표준물질 방법(ISTD method)¹¹에 의거하여 측정하였다.

결과 및 고찰

니코틴, 타르, 일산화탄소의 흡착. 각 흡착제에 대하여 B.J.H., C.I. 및 B.M.B.의 세 방법에 의거, 흡착 및 탈착과정을 기초로 하여 계산된 축적 동공부피(V_{cum}), 최대 동공부피를 갖는 동공반경(R_{\max}), 축적 동공부피에 대한 R_{\max} 에 대응하는 동공부피($V_{R_{\max}}$)의 비($V_{R_{\max}}/V_{\text{cum}}$), 축적 동공면적, B.E.T.의 비표면적 및 여기에 대응하는 흡착 백분율을 Table 2에 나타내었다.

1. Table 2에서 보면 활성탄에 대한 흡착 백분율은 대략 축적 동공부피의 증가와 더불어 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, Fig. 1(a)는 B.J.H. 법의 탈착과정, Fig. 1(b)는 C.I. 법의 흡착과정,

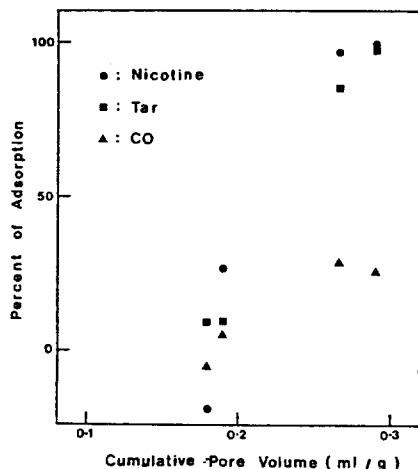


Fig. 1(a). Percent adsorptions for carbon 1, 2, 3, and 4 as function of cumulative pore volumes calculated by B.J.H. desorption isotherms.

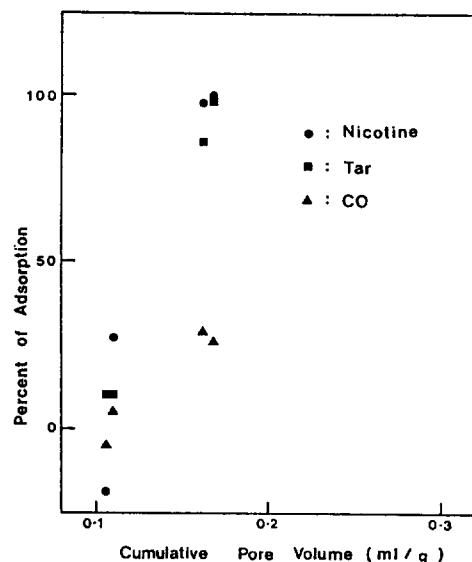


Fig. 1(c). Percent adsorptions for carbon 1, 2, 3, and 4 as function of cumulative pore volumes calculated by B.M.B. adsorption isotherms.

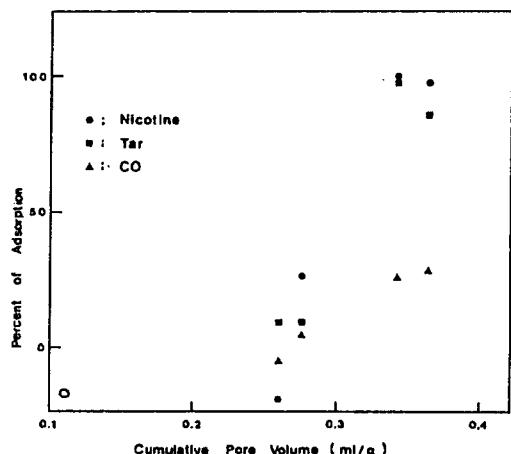


Fig. 1(b). Percent adsorptions for carbon 1, 2, 3, and 4 as function of cumulative pore volumes calculated by C.I. adsorption isotherms.

Fig. 1(c)는 B. M. B. 법의 흡착과정을 기초로 하여 계산된 축적 동공부피에 대한 흡착 백분률을 그린 것으로서, Fig. 1(b)의 타르의 흡착 백분률에 있어서의 예외를 제외하고 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 흡착제 시료의 수가 적어서 일반성을 인정하는데 약간의 불만이 있으나 12개의 흡착률 값이 전부 대체로 증가하는 경향을 보였기 때문에 이를 하나의 일반성이라고 보았다. 여기서 carbon 4에 대한 니코틴, 일산화탄소의 흡착 백

분률이 (-)값으로 나타난 것은 Carbon 4의 경우, 그 양이 Carbon 1, 2, 3의 경우보다 약 20배 많은 것으로서, 충전층의 두께가 고르지 못할 것 이므로, 두꺼운 충전층 바로 다음으로 연결되는 필터 부위는 사실상 그 여과 효능이 저하될 수 있기 때문이라고 본다.

2. 위와 같은 경향은 alumina 1, 2, silica gel 1, 2 및 Clay 1, 2에 대한 니코틴, 일산화탄소의 흡착 백분률에서도 나타났다. 그러나 타르의 흡착 백분률은 계수 $V_{R\max}/V_{cum}$ 에 대하여 대체로 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 2(a)는 B. J. H. 탈착과정을 기초로 하여 계산된 $V_{R\max}/V_{cum}$, Fig. 2(b)는 B. M. B. 탈착과정을 기초로 하여 계산된 $V_{R\max}/V_{cum}$ 을 취하여 그린 것이다. 이상으로 볼 때 타르와 같이 분자량이 비교적 크고 비접이 비교적 높은 혼합물은 상당히 큰 상대압력으로 동공에 접근할 것이므로 반경이 작은 R_{\max} 근방보다는 반경이 큰 동공에 모세관 융축 내지 다분자층 흡착이 일어난다고 볼 수 있다. 일반적으로 R_{\max} 는 동공반경이 작은 쪽으로 치우쳐 있으므로 계수 $V_{R\max}/V_{cum}$ 은 대체로 작은 반경의 동공부피의 전 동공부피에 대한 비율을 나타낸다.

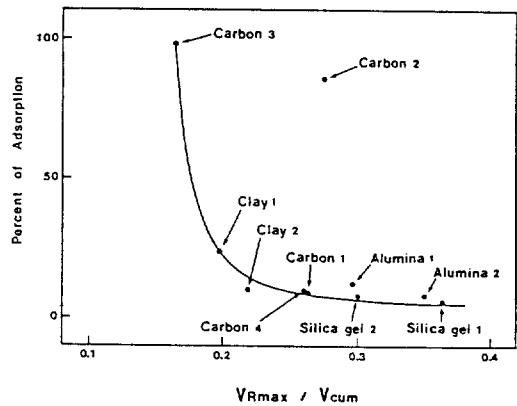


Fig. 2(a). Percent adsorptions of tar with regard to the $V_{R\max}/V_{cum}$ values of adsorbents calculated by B.J.H. desorption isotherms.

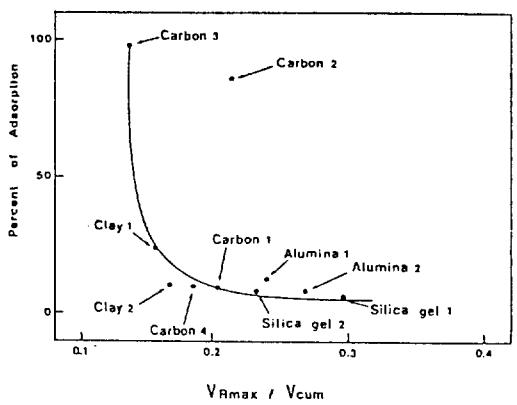


Fig. 2(b). Percent adsorptions of tar with regard to the $V_{R\max}/V_{cum}$ values of adsorbents calculated by B.M.B. desorption isotherms.

동공부피 분포를 결정하는 방법에 있어서 B.J.H. 등^{12,13}은 흡착과정에서는 메니스커스의 형성을 지연시킨다는 이유를 들어 탈착등온식에 의한 법이 보다 나은 것이라고 제안하였으며, C.I. 등은¹⁴ 축적 동공벽 면적이 BET의 비표면적이 잘 일치한다는 이유를 들어 흡착등온식에 의한 법이 보다 나은 방법이라고 제안하였고, B.M.B.는 동공의 형태를 가정함이 없이 흡탈착 등온식으로부터 동공부피 분포를 구하는 법을 제안하였다. 그러나 여기에 나타난 일반성을 보다 잘 성립시키는 동공부피 분포는 Fig. 2(a), (b)에 도시된 바와 같이 B.J.H. 및 B.M.B.의 탈착등온식으로부터 구한 것이다. 생각컨데 타르는 비교적 고비점 물

Table 3. Percent adsorption of some organic acids

Sample	Percent of Adsorption (%/g)				
	Palmitic acid	Stearic acid	Oleic acid	Linoleic acid	Linolenic acid
Carbon	5.1	2.6	4.9	3.4	3.0
	4	24.9	15.6	14.9	10.3
Silica gel	26.0	31.8	35.5	34.9	30.4
	2	35.1	25.8	36.1	35.5
Alumina	17.5	16.2	22.2	20.3	16.0
	2	16.2	10.6	14.8	14.9
Clay	29.4	33.1	37.2	37.7	32.6
	2	16.7	4.3	17.7	23.8
					39.5

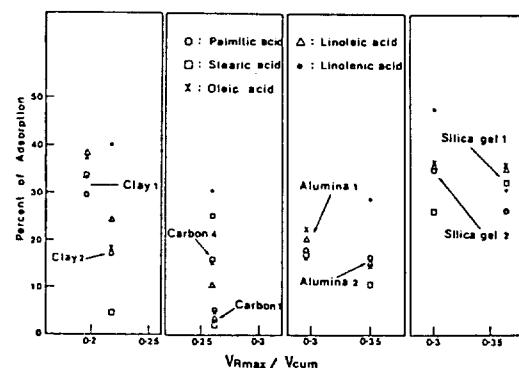


Fig. 3. Percent adsorptions of a number of organic acids with regard to the $V_{R\max}/V_{cum}$ values of adsorbents calculated by B.J.H. desorption isotherms.

질의 혼합물로서 개개의 성분의 특성이 어느 정도 상쇄된 것이며, 따라서 흡착제의 특성에 크게 지배됨 없이 이와 같은 일반성을 나타낸 것이라 볼 수 있다.

B.M.B.는 동공부피 분포를 흡탈착 어느 과정에서 구하여도 무방하다고 하였지만 여기에서 얻은 결과로 보면 탈착과정으로 구하는 것이 보다 합리적인 것으로 나타났다. 이와 같은 사실은 동공부피 분포를 탈착과정에서 구해야 한다는 B.J.H.의 견해와 일치한다. 한편 C.I.법의 흡착 및 탈착 두 과정으로 구한 결과는 이와 같은 일반성을 나타내지 않았다.

몇 가지 유기산의 흡착. Table 3은 활성탄을 포함하는 몇 가지 흡착제에 대한 유기산의 흡착 백분율을 보인 것이다.

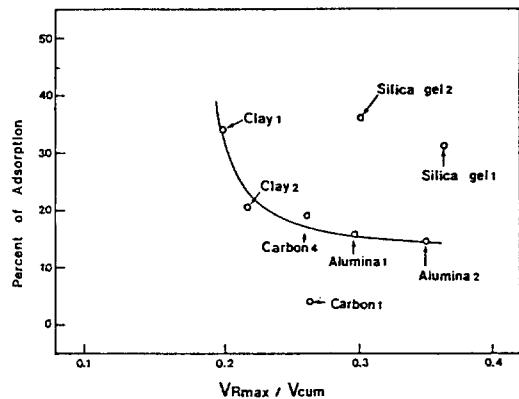


Fig. 4(a). Mean value of adsorption rates of number of organic acids with regard to the " V_{Rmax} / V_{cum} " values of adsorbents calculated by B.J.H. desorption isotherms.

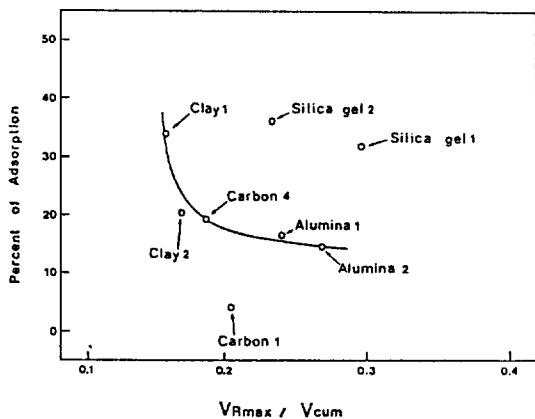


Fig. 4(b). Mean value of adsorption rates of a number of organic acids with regard to the " V_{Rmax} / V_{cum} " values of adsorbents calculated by B.M.B. desorption isotherms.

본 실험에서의 유기산의 흡착 백분률은 흡착제의 축적 동공부피와 별다른 일반성을 나타내지 않았다. 그러나 계수 V_{Rmax} / V_{cum} 에 대해서는 타르와 같은 일반성을 보였다. 즉 동종의 흡착제의 각 경우에 있어서 상기 유기산의 흡착 백분률은 탈착 과정을 토대로 하여 얻은 계수 V_{Rmax} / V_{cum} 가 증가할 때 감소하였다(Fig. 3). 그러나 상기 5종의 유기산의 흡착 백분률 평균치는 흡착제의 종류에 관계없이 위 계수와 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다(Fig. 4). 위 평균치를 피흡착질 개개의 흡착 특성이 어느 정도 상쇄된 것이라고 해석한다면 비교적 분자량이 크고 고비점인 유기산의 흡착 거동은 타르의 흡착거동과 유사할 것이므로 위와

같은 경향이 유기산의 평균흡착률에 나타난 사실은 비교적 고비점 피흡착질은 반경이 큰 동공 내지 동공 이외의 표면에 흡착된다고 보는 견해를 뒷받침한다. 여기서 몇 개의 예외는 피흡착질인 유기산의 수가 작아서 그 흡착 백분률 평균치가 각 피흡착질의 흡착 특성을 완전히 상쇄시키지 못한 데 원인이 있다고 본다. 이상과 같은 결과는 탈착 과정에 의거하여 계산된 동공부피 분포와 그들의 흡착거동을 해석하므로써 얻어진 것이다.

결 론

활성탄, 실리카겔, 알루미나, 활성백토의 축적 동공부피, R_{max} 및 V_{Rmax} / V_{cum} 와 흡착률과의 관련성을 고찰하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 활성탄에 대한 니코틴과 일산화탄소의 흡착율 흡착제의 축적 동공부피와 더불어 증가하였다.
- (2) 타르와 같이 분자량이 비교적 큰 고비점 혼합물은 반경이 보다 큰 동공 내지 동공 이외의 표면에 보다 잘 흡착되는 결과를 보였다.
- (3) 동공부피 분포결정법에 있어서 그 기초가 되는 흡착 두 과정 중 탈착과정이 위 일반성을 보다 잘 나타내었다.

인 용 문 헌

1. E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
2. R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Advan. Catal.*, **9**, 143 (1957).
3. S. Brunauer, R. SH. Mikhail, and E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 451 (1967).
4. 신영국, 채 쾨, “담배 연기 성분분석법” p. 5, 유성인쇄주식회사, 한국, 1980.
5. A. Dobrowsky, *Tob. Sci.*, **4**, 126 (1960).
6. C. H. Sloan and J. G. Curran, *Tob. Sci.*, **25**, 57 (1981).
7. J. E. Shields and S. Lowell, *J. Colloid Interface Sci.*, **103**(1), 226 (1985).
8. B. C. Lippens and J. H. De Boer, *J. Catal.*, **4**, 319 (1965).
9. R. SH. Mikhail, S. Brunauer and E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 54 (1968).

10. 신영국, 채 쾨, “담배 연기 성분분석법” p. 10, 24,
유성인쇄주식회사, 한국, 1980.
11. W. A. Court and J. G. Hendel, *J. Chromatographic Sci.*, **16**, 314 (1978).
12. C. G. Shull, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1405 (1948).
13. T. D. Oulton, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **52**, 1296
(1948).
14. R. SH. Mikhail, L. E. Copeland, and S. Brunauer,
Can. J. Chem., **42**, 426 (1964).