

國產카올린의 吸着性에 관한 연구(Ⅲ) 固體—液體 界面 吸着

李 啓 胃

忠南大學校 藥學大學

(Received November 2, 1985)

Studies on the Adsorptive Properties of Korean Kaolin(III) Adsorption at Solid-Liquid Interface

Gye Ju Rhee

College of Pharmacy Chung-Nam National University, Deajeon 300-31, Korea

Abstract—The adsorption of quinine, atropine and methylozaniline chloride from aqueous phase by different kaolins was studied to innovated utilization of Korean kaolins as pharmaceutical agents. The adsorption isotherms were determined at $27 \pm 1^\circ\text{C}$ and the results were plotted according to the Langmuir equation. The Langmuir constants were calculated from adsorption isotherms of quinine and methylozaniline chloride; $a=1.46, 1.34$ $b=5.7, 9.3$ and slope= $0.175, 0.108$, respectively. The kaolins gave the same type of curves with the two alkaloids and methylozaniline chloride. The white colored premium grade kaolins were better adsorbent for the alkaloids and methylozaniline chloride than the lower grade ones. The results indicate that the premium grade kaolins could be utilized as an ingredients in intestinal preparations. The condition of activation for the better adsorption was under the cases with the higher temperature and the lower pressure. The smaller particle size, the greater was adsorption power and the activated kaolins had superior adsorptive properties at higher pH value than at higher hydrogen-concentrations.

醫藥品の 吸着性에 관한 연구는 1969년부터 1972년 사이에, Decker¹⁾, Levy^{2,3)}, Sorby⁴⁾ 등이 藥用炭에 관하여 보고한 바 있고, 1972년에 Tsuchiya⁵⁾은 急性中毒의 解毒劑로 藥用炭이 유용하다고 하였다. 그 밖에 吸着性解毒作用에 관하여 Levy^{5,6)}와 Anderson^{7,8)}이 *in vitro* 및 *in vivo* 시험결과를 보고하였고 1976년에 李⁹⁾은 藥用炭의 吸着能에 미치는 賦形劑의 영향에 관하여 보고하였다.

Evcim¹⁰⁾은 數種의 美國產 粘土鑛物의 흡착성을 비교 평가하였고, Barr¹¹⁾은 粘土에 흡착되는 알칼로이드 량¹¹⁾과 세균¹²⁾에 대하여 보고하였으며, Anista¹³⁾은 디프테리아毒素의 흡착에 관하여 보고하였다. 동시에 Batuyios¹⁴⁾은 트로키 중에서 탈크와 카올린에 의한 염화세틸피리디늄과 염화벤잘코늄의 흡착성에 대하여 발표하였다.

이에 著者는 國產 카올린의 흡착성에 관한 연구의 일환으로, 固體—液體 界面에서의 흡착성을 연구하고자, 원광을 정제 활성화시키고 분쇄한 分級에 대하여 알칼로이드와 색소의 흡착력을 시험하고, 흡착기전을 고찰하였으며, 아울러 활성화조건, 粒度 및 용액의 pH와 흡착성과의 상관성을 논하였다.

實驗方法

試驗材料—1) 試料: 河東 山淸産 점토를 등급별로 수집하여 精製處理¹⁵⁾ 하고 분쇄하여 BS# 100~200, 200~325 및 325 이상으로 분급하여 시료로 하였으며, 대조로 미국산 카올린(Ansilex) 과 카올린 시약(和光)을 사용하였다.

2) 吸着質: Quinine sulfate(USP), atropine sulfate(Merck), methylozaniine chloride(Merck) 일급시약을 사용하였다.

活性化—河東産 白色 一級試料를 105°, 200°, 280° 및 280°C vacuo(10⁻⁴ torr)에서 5시간 및 550°C에서 3시간 加熱處理하여 活性化시켰다.

吸着力 試驗—각 시료 0.5g을 100ml 유리마개 삼각 플라스크에 정확히 취하고 각종 농도의 吸着質 알칼로이드용액^{11,12)}이나 염화메칠로자닐린 메탄올용액 50ml씩을 정확히 가하고, 마개를 한 다음 27±1°C 恒溫에서 가끔 흔들며 주면서 흡착이 평형에 이른 다음 원심분리하여 적당한 비율로 희석하고 분광광도계(Pye-Unicam, Model Pu 8800)를 사용하여 각 물질의 흡수 극대파장에서 흡광도를 측정하여 평형농도를 산출하였다.

pH의 影響—河東産 백색 A급의 BS#325 이상의 시료에 대하여 용액의 pH를 염산과 인산염완충액으로 pH 1.2, 3.3, 5.8 및 6.7로 조절하고 같은 방법으로 황산키닌의 흡착량을 측정하였다.

粒度の 影響—河東産 백색 A급 시료의 입도를 BS#100~200, 200~325 및 325 이상의 분급으로 나누어 황산키닌의 흡착력을 시험하였다.

實驗結果 및 考察

吸着曲線—시료 단위 그램당 흡착질의 흡착량(mg)에 대한 평형농도비($c/\frac{x}{m}$)를 평형농도(c)에 대하여 도시하였을 때, 각 흡착곡선은 직선을 나타내었다. 이는 흡착질이 높은 농도에서 흡착력이 감소되거나 증가되는 추세가 없이 모두 Langmuir의 飽和度만을 나타내는 결과로서 알칼로이드나 색소의 점토에 대한 흡착양상이 單分子吸着을 나타내는 것으로 생각된다. 또한 이는 용질의 확산을 방해하거나 용매흡착 또는 흡착에 의한 被毒의 가능성을 배제하는 결과라고 볼 수 있겠다.

液相吸着이 비전해질의 묽은 용액에 국한할 때, 그 흡착은 가스흡착과 비슷하여 단분자층흡착 또는 다분자층과 같은 모형으로 해석할 수 있다. 단분자층 모형에서는 용질이 고체-액체 계면에서 흡착하여 화학흡착으로 간주된다. 즉 단분자층이 표면에 밀착되어 생기고, 그 다음층들은 사실상 bulk용액과 같게 된다. 따라서 고체-액체 상호작용 에너지는 표면으로 부터 멀어질수록 급격하게 감소되어 부착열은 화학결합 에너지에 비하여 작으며 용해열과 같다.

Langmuir흡착의 가정은, 흡착제 표면에 균등히 배열한 흡착자리에 단 한개의 吸着質種만 작용하고, 흡착질종의 분자간 상호작용은 없고 단지 單層 形成에 국한되는 것이라고 가정한다. 따라서 Langmuir 모형을 液相吸着에 적용할 때는 상호작용이 무시되도록 이상적인 이차원 용액조성을 가지며, 용질과 용매의 흡착자리 면적이 같아야 한다. 둘째로 흡착자리면적은 固體格子 및 吸着質種과 같다고 해석한다. 따라서 액상에서의 흡착은 용질과 용매가 경쟁적으로 일어난다고 해석할 수 있어서, 이차원 용액중에서 흡착과정을 표면농도의 물분율로 표시하면



와 같고 평형상수는

$$K = \frac{N_2^s}{N_1^s} \cdot \frac{a_1}{a_2}$$

이다. 한편,

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (\text{단, 흡착의 net enthalpy } \Delta H^0 = -Q, Q = \text{吸着熱})$$

맑은 용액에 있어서 Langmuir 흡착식은

$$\frac{c_2}{n_2^s} = \frac{1}{n^s b} + \frac{c_2}{n^s}, \quad n^s = \frac{\sum}{N_0^0} \quad (\sum = \text{比表面積})$$

로 표시된다.

이로 부터 직선의 기울기와 절편을 구할 수 있고, 흡착능을 평가¹⁰⁾할 수가 있다. 하동산 백색 일급의 고풍토에 대한 키닌 및 염화베킬로자닐린의 흡착에 대한 Langmuir식을 각각 도출하면

$$\frac{c_2}{n_2^s} = \frac{1}{8.3} + \frac{c_2}{5.7}, \quad \frac{c_2}{n_2^s} = \frac{1}{12.5} + \frac{c_2}{9.3}$$

이다. 액상흡착은 용액과 계면 부위에서 용질-용매 상호작용과 용질-용매-흡착제 간의 상호 작용에 의하여 변할 수 있으나 일반적으로 흡착상수는 수소결합을 가질 때 큰 값을 갖는다.

Fig. 1, 2에서 각 시료의 흡착능을 비교하여 보면, 산지별, 색상별 차이는 별로 없으나 등급별 차이는 커서, 상급품이 우수하고 하급품일수록 떨어진다. 이는 원광 중에 혼재하는 불순물과 조성 및 구조등과 유관할 것으로 생각된다. 특히 미국산 카올린과 시약급 일산 카올린이 입도 및

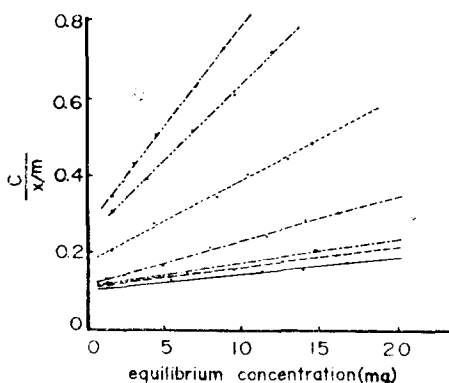


Fig. 1-Adsorption isotherms of quinine sulfate on various kaolins at $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Key; Hadong white A —————
 Hadong pink A - - - - -
 Sandong white A —○—○—○—○—○—
 Hadong white B - -○- -○- -○- -○- -○-
 Hadong white C
 Kaolin (Wako)

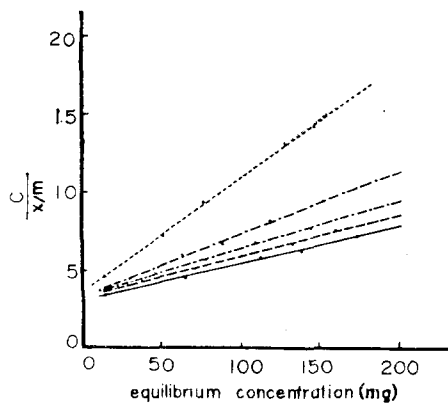


Fig. 2-Adsorption isotherms of atropine sulfate on various kaolins at $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Key; Hadong white A —————
 Hadong pink A - - - - -
 Sandong white A —○—○—○—○—○—
 Hadong white B - -○- -○- -○- -○- -○-
 Hadong white C
 Anisilex (US)

분산성이 우수함에도 불구하고 흡착능이 현저히 떨어지는 사실은 Barr등¹¹⁾의 보고와 일치하여 그 차이 규명은 흥미로울 것으로 기대된다.

Fig. 1, 2에서 키닌의 평형농도가 아트로핀 농도 보다 작은 것은, 키닌의 용해도가 아트로핀에 비하여 아주 작기 때문이며, 같은 농도에서 키닌의 흡착량이 많은 것은 용해도와 흡착사이에는 서로 반비례 관계가 있기 때문으로 해석된다.

또한 아트로핀 분자에는 보다 부피가 큰 치환기로 볼 수 있는 2-phenylcarboxy ethanol基의 존재가 흡착제의 접근을 방해하기 때문에 흡착 選好度¹⁶⁾가 줄어든다고 본다.

活性化條件—활성화조건에 따른 吸着能을 비교하면 Fig. 3과 같다. 즉 활성화 온도가 높을수록 양호하였으며 특히 280°C vacuo(10⁻⁴ torr)에서 가장 우수하였다. 이는 고온진공하에서 粘土結晶이 탈수되면서 dehydroxylation에 의해 洞空間積이 증가하기 때문이라고 생각된다. 그러나 轉移點 이상으로 가열 처리하면 흡착능을 상실한다. 이것은 전이온도에서 halloysite의 구조가 메타體로 전이¹⁷⁾되면서 層間格子 거리가 단축되고 micropore면적이 증가되면서 mesopore면적은 감소되기 때문일 것이다.

한 化合物의 흡착정도는 우선 흡착제가 갖는 표면적의 크기에 따라 좌우되고, 다음은 흡착분자와 洞空間의 상대적 크기에 따라 擴散과 흡착정도가 결정될 수 있다. 따라서 煨燒品은 洞空間적은 커지지만 比表面積은 감소¹⁸⁾하였으며, 또한 동공의 상대적 크기가 작기 때문에 흡착이 떨어지는 것으로 추정된다.

多孔質 固體에 흡착되는 경우, 그 흡착기전은 表面吸着 자체 보다도, 毛細管凝縮現象¹⁹⁾에 더 영향을 받게 된다. 즉 溶液-吸着相-固體 간의 接觸角이 낮게 되고 吸着相과 용액간의 한정된 界面張力에 의하여 두꺼운 포켓을 형성할 수 있기 때문이라고 설명하나 한편 그 부당성²⁰⁾도 지적되고 있다.

메탄올 용매중에서 염화메틸로자닐린의 흡착은 수용액중에서의 알칼로이드 흡착보다 탁월하였으나 이의 원인은 상세히 설명할 수 없고, Traube²¹⁾의 법칙에 유사히 설명할 수가 있겠다.

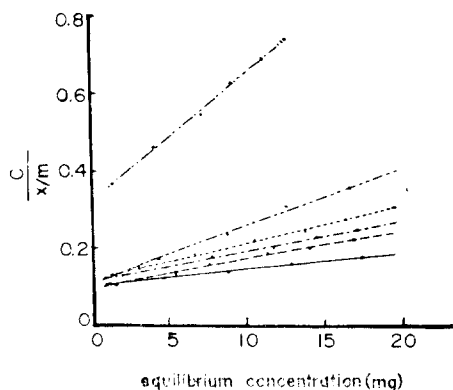


Fig. 3-Adsorption of quinine sulfate on kaolins activated in various condition at 27±1°C.
Key; 280°C vacuo —————, 280°C ————, 200°C ○—○—○—, 105°C ·······, untreated - - - - - , 550°C ————

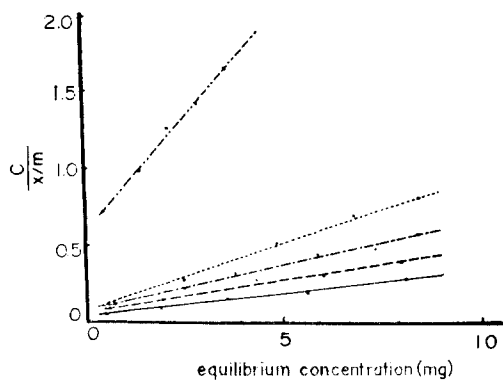


Fig. 4-Adsorption of methylrozaniline chloride on kaolins activated in various condition at 27±1°C.
Key; 280°C vacuo —————, 280°C ————, 200°C ○—○—○—, 105°C ·······, 550°C ————

氣相吸着과 비슷하게 液相吸着 자료로부터 比表面積의 측정이 가능하다. 그러나 액상흡착에 있어서는 주로 큰 분자들이 관여하고, 표면配向性과 胴空內 浸透 여부가 불분명하여 복잡하지만 여기에 부합하는 흡착모형을 설정한다면 가능해 진다. 실제로 가능한 모델은 Langmuir 등온식이 대부분이다. 즉 키닌의 등온식

$$\frac{c_2}{n_2^s} = \frac{1}{8.3} + \frac{c_2}{5.7}$$

로부터 비표면적을 구하면 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. BET법에서 구한 값 $43 \text{ m}^2/\text{g}^{15)}$ 과 차이가 나는 것은 흡착자리면적 값의 선택에서이다. N_2 흡착은 配向性이 문제되지 않으며 16.2 \AA^2 값을 갖는 物理吸着을 하였으나, 액상흡착에서는 化學吸着으로 간주되며, 이는 흡착자리면적이 흡착자리 간의 거리와 배향성에 따라 달라질 수 있기 때문이다. 化學吸着에 있어서는 용질이 흡착표면과 수소결합 또는 鹽을 형성하기 때문에 제 2, 제 3의 多層 형성을 막기 위하여 비교적 극성용매를 사용하고 있지만 그래도 용매에 따라 比表面積이 달라질 수 있다.

일반적으로 액상흡착법에 의한 비표면적 결정에는 系統誤差가 따르지만 주어진 系의 유사한 물질들을 상대적 비표면적에 의하여 비교하는데는 매우 유용한 자료가 된다.

pH의 影響—염산으로 pH를 조절한 용액의 황산키닌 등온흡착곡선은 다음과 같다.

Fig. 5에서 용액의 pH가 높으면 흡착능이 양호하고 낮으면 떨어진다. 이는 Barr등¹¹⁾의 보고와 유사하며, 특히 pH 4를 전후하여 차이가 심하게 나타난다. pH 1 근처에서는 흡착력이 현격히 떨어지는데 이는 입자표면의 하전과 관계될 것이다. 즉 점토의 분산입자는 마치 콜로이드성 전해질과 같이 거동한다. 실제로 점토표면에서는 hydroxo group의 부분 이온화가 일어나서 약산의 큰 음이온효과가 나타난다. 이 음하전 때문에 점토입자는 양이온껍질(hull) 즉 양이온 떼(swarm)로 밀접하게 회합되어 있으나 이같은 양이온들은 많은 음이온을 중화하기에는 부족하여 입자는 陰粒子電荷를 띠어, 회합성 물껍질(shell)인 양이온 전체와 더불어 micella를 형성한다. 따라서 용액의 pH변화는 micella의 성질에 영향을 줄 것이며, 특히 점토의 等電點(pH 4) 이하에서는 그

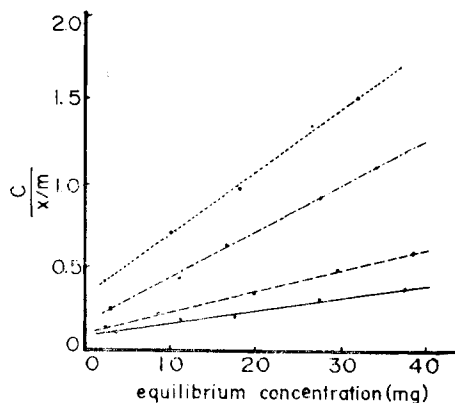


Fig. 5-Adsorption of Hadong white A for quinine sulfate on kaolin in various pH values at $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Key; pH 6.7 ———, pH 5.8 - - - - ,
pH 3.3 - · - · - , pH 1.2 ······

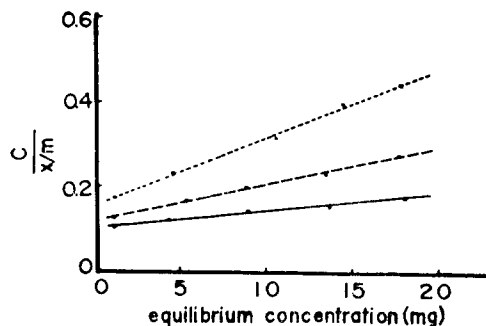


Fig. 6-Adsorption isotherm of size fraction sample (Hadong-white A) for quinine sulfate on activated kaolin (Hadong white, A) at $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Key; BS #100~200 ······,
BS #200~325 - - - - ,
BS #325 ———

영향이 클 것이다. 따라서 pH의 상승은 흡착능에 영향을 준다고 생각된다. 또한 흡착면으로 생각되는 Al_2O_3 가 산성에서 용출되는 사실과도 관련지어 생각할 수 있겠다.

따라서 높은 pH값에서 흡착성은 크게 되며 낮은 pH값에서 떨어진다고 본다. 이와 같은 현상에서 활성화 카올린이 腸內吸着劑의 활성 성분으로 활용될 가능성이 크다고 생각되며 앞으로 더욱 임상적 연구의 가치가 있다고 생각된다.

반면에 인산염완충액으로 조절한 pH별 용액에서는 흡착력이 대단히 저하되어 불규칙한 결과를 나타내어 흡착곡선을 작성할 수가 없었다. 용액으로 부더의 흡착은 용질과 용매가 경쟁적으로 일어난다고 볼 수 있어서 인산염이 흡착질의 흡착을 방해한다고 생각되며 또한 점토입자의 전기이중층에 영향을 주어 용액 및 계면 부위에서 용질-용매 상호작용 및 용질-용매-흡착제 간의 상호작용에 의하여 흡착성이 변한다고 생각된다.

粒度の影響—입도분급과 흡착력과의 관계는 Fig. 6과 같다. 즉 점토입자가 작을수록 흡착력이 크고 입도가 클수록 흡착력이 떨어진다. 이것은 입도가 가장 작은 분급시료의 비표면적이 $43 m^2/g$ 이고 입도가 가장 큰 분급시료가 $34m^2/g$ 임과 비례하는 사실로서, 흡착력이 비표면적에 비례하여 증가함을 볼 수 있다.

結 論

河東産 및 山淸産 정제 고령토에 대한 키닌, 아트로핀 및 염화메칠로자닐린의 액상 등온흡착 시험 결과는 다음과 같다.

1. 하동산 및 산청산 고령토의 흡착력은 산지면, 색상별 차이는 별로 없고 등급별 차이가 크다.
2. 고령토의 흡착에 대한 활성화 조건은 고온 감압($280^\circ C$, 10^{-4} torr) 하에서 대단히 양호하나, 전이점 이상의 고온에서는 흡착력을 상실한다.
3. 알칼로이드 및 염화메칠로자닐린의 액상흡착 모형은 모두 Langmuir식을 만족시켰으며 키닌 및 염화메칠로자닐린 흡착식으로 부터 구한 Langmuir 상수는 각각 $a=1.46$ 및 1.34 , $b=5.7$ 및 9.3 , 기울기 0.175 및 0.108 로서 흡착력이 매우 우수하여 흡착제제의 활성성분으로 실용성이 크게 기대된다.
4. 흡착상의 pH는 높을수록 흡착이 양호하고, 수소이온 농도가 클수록 감소한다.
5. 입도분급별 흡착력은 입도가 작을수록 양호하고 클수록 떨어진다.

文 獻

1. W.J. Decker, R.A. Shpall, D.C. Corby, H.F. Coms and C.E. Payne, *Clin. Pharmacol. Ther.* **10**, 710 (1969).
2. G. Levy and T. Tsuchiya, *ibid.*, **13**, 317 (1972).
3. G. Levy, and P. R. Cwilt, *J. Amer. Med. Ass.* **219**, 621 (1972).
4. D.L. Sorby, Effect of adsorbents on drug adsorption I, *J. Pharm. Sci.* **54**, 677 (1965).
5. T. Tsuchiya, and G. Levy, Relationship between effect of activated charcoal on drug. *ibid.*, **61**, 586 (1972).
6. T. Tsuchiya, and G. Levy, Drug adsorption efficacy of commercial activated charcoal tablets *in vitro* and in man, *ibid.*, **61**, 624 (1972).
7. A.M. Anderson, *Acta. pharmacol.* **4**, 275 (1948).
8. A.M. Anderson, *ibid.*, **4**, 389 (1948).
9. 李啓胃, 羅雲龍, The antidotal efficacy of medical charcoal, 서울대학교 藥學論文集, **1**, 82 (1976).
10. N. Evcim and M. Barr, Adsorption of some alkaloids by different clays, *J. Am. Pharm. Ass.* **54**, 570, (1955).

11. M. Barr and E.S. Anista, Adsorption studies on clays I, *ibid.*, 56, 486 (1957).
12. M. Barr, Adsorption studies on clays II, *ibid.*, 56, 490 (1957).
13. M. Barr and E.S. Anista, Adsorption studies on clays III, *ibid.*, 56, 493 (1957).
14. N.H. Batuyios and E.A. Brecht, The Adsorption of cetylpyridinium chloride and benzalkonium chloride by talc and kaolin, *J. Am. Pharm. Ass.* 46, 524 (1957).
15. 李啓胃, 鄭弼朝, 國產카올린의 物性, 藥學會誌, 29, 96 (1985).
16. D. Grahm, *J. phys. Chem.* 59, 896 (1955).
17. R.N. Shreve, *The Chemical Process Industries*, N.Y. McGrawhill Book Co., p. 178 (1956).
18. 李啓胃, 國產카올린의 粉體學的 考察, 藥學會誌, 29, 176 (1985).
19. R.D. Hansen and R.S. Hansen, *J. Coll. Sci.* 9, 1, (1954).
20. J.L. Morrison and D.M. Miller, *Can. J. Chem.* 33, 350 (1955).
21. I. Traube, *Annals*, 265, 27 (1891).