

透膜法에 의한 이온량 및 분자량의 결정에 관한 연구(1)  
透析裝置 및 實驗方法的 改良

申 允 卿 · 李 鎰  
仁荷大學校 工科大學 窯業工學科  
(1972. 6. 28 접수)

A Study on the Determination of Ionic and Molecular Weight  
of Dissolved Substance by Dialysis Method (I).  
Improvements of the Dialysis Apparatus and Its Operations

Yun Kyong Shin\* and Jhun Rhee  
Department of Ceramic Engineering, College  
of Engineering, Inha University  
(Received June 28, 1972)

**要約** 溶解된 粒子的 이온량 또는 분자량을 決定하는 方法으로서의 透膜法에는 裝置의 未備點과 實驗方法的 改良되어야 할 點이 아직 남아 있으므로 우선 이들을 改善하여 補完하였다. 透析筒에 膜을 密着시킬 수 있도록 鐵製링을 開發하였다. 透析液과 外部液의 水準을 0.02 mm의 精度로 一致調節하고 維持시킴으로써 滲透 및 濾果效果를 最小限度로 抑制시켰다. 二液의 攪拌速度를 任意의 定速度로 變更하여 그 攪拌量을 一定하게 維持할 수 있도록 하였으며, 그 溫度를 透析期間中  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 精度로 一致維持시킬 수 있도록 하였다. 透析期間中 透析液의 부피變化를  $-1.62\sim+0.92\%$  範圍로 좁혔으며, 滲透 및 濾過效果和 膜孔의 크기와의 關係를 追究하여 最適透析時間을 究明하였다.

**Abstract** This paper reports the improvements of the dialysis apparatus and operations since there are some problems to be improved in the dialysis method which is applied to determine the ionic and molecular weight of dissolved particles.

The hook gauge was utilized in order to control the surface level of the dialysing solution and the solvent to be equal with the precision of 0.02 mm to minimize the osmotic and filtration effects.

An accurate agitation velocity for both solutions was maintained and so was the same temperature for both solutions with  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  precision.

The dialysis membrane was fixed uniformly and flatly on one end of the dialysis cylinder by using a newly developed ring.

The volume change of the dialysing solution during the dialysis was reduced to the range of  $-1.62\sim+0.92\%$ .

Optimum duration of dialysis was searched from the relation between the osmotic and filtration effect and the pore size of the membrane.

1. 緒 論

擴散係數測定에 따른 여러 難點을 克服하기 爲

해서는 cellophane 등의 membrane을 利用하는 透膜法이 開發되었으며<sup>1</sup>, 유리多孔板을 利用하는 方法도 登場하였다<sup>2</sup>.

\* 서울大學校 工科大學 化學工學科

Brintzinger는 實驗的으로 初濃度 C<sub>0</sub>의 擴散

質이 透析되어  $t$  時間後에 殘留되어 있는 濃도가  $C_t$  이면 다음의 關係가 成立함을 立證하였다.

$$C_t = C_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (1)$$

그러나 그後 透膜係數인  $\lambda$  는 實驗條件에 따라 다른 값을 갖게되며 透析時間에 따라서도 값이 달라짐을 알게 되어 Jander<sup>3,4,5</sup>, Rathje<sup>6</sup> 및 Dvorkin<sup>7</sup> 等 많은 學者들은 透析裝置 및 實驗方法의 再檢討와 透膜式의 理論的인 誘導를 再試圖하게 되었다. 이를테면 透膜實驗에는 濾過 및 滲透效果를 없애려는 努力이 傾注되었고, 透膜式의 理論的誘導에는 Fick의 法則이 引用되었다. 例로서 Stumpf<sup>8</sup>는 溶質이 膜을 通하여 自由擴散할때 式(2)의 關係가 成立함을 提示하였다.

$$C_t = C_0 \cdot \exp\left(-D \cdot \frac{a}{d} \cdot \frac{Q}{V_i} \cdot t\right) \quad (2)$$

여기서  $D$ 는 自由擴散係數,  $a$ 는 膜의 有效面積,  $d$ 는 膜의 두께,  $Q$ 는 膜의 總面積,  $V_i$ 는 透析筒內 透析液의 부피이다. 그런데 式(2)는 原則的으로 (1)式과 같으며, 그러기 爲해서는 比表面積인  $\frac{Q}{V_i}$ 가 1이 되도록  $V_i$ 를 擇하면 되고, 또

$$\lambda = D \cdot \frac{a}{d} \quad (3)$$

로서 (3)式의 關係가 滿足되기 爲해서는 적어도 膜孔의 지름이 擴散質의 지름보다 30 倍 以上으로 커야 하는 것으로<sup>9,10</sup>, Jander-Spandau<sup>3</sup>는 實驗으로 이를 證明하고 있다. 溶解된 狀態의 이온량 또는 分子량을 測定하는 데에는 이 方法이 가장 쉽고 믿음직한 方法으로 생각되고 있으나, 正確한 이온량 또는 分子량測定을 爲해서는 먼저 첫째로 透膜係數의 참값을 求하는 方法이 알려져야 하며, 다음 水溶液內에서 一定數의  $H_2O$  分子로 水和되어 所謂 標準役割을 하는 이온이 알려져 있어야 하는 것이다. 그런데 現在까지는 이 두 條件이 다같이 滿足되어 있지 않으며 따라서 從前부터 많은 學者들<sup>11-17</sup>에 依하여 試圖되어 온 이온 構造式은 아직 正確한 것으로는 볼 수 없을 것이다. 그러므로 本研究에서는 既存의 透析裝置 및 實驗方法을 再檢討하여 그 未備點을 改良 補

充함으로써 透膜係數의 참값을 求할 수 있는 길을 先摸索하여 보았다.

## 2. 裝置의 製作과 操作

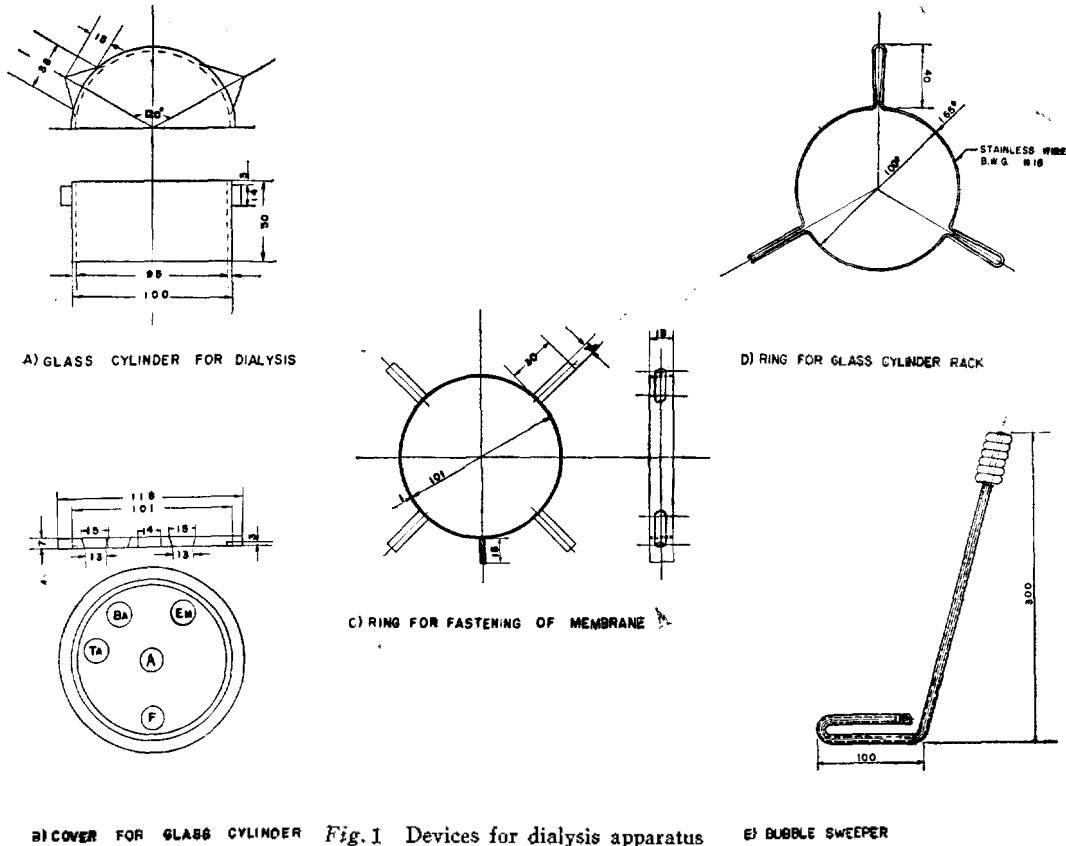
2-1. 透析筒 透析筒은 길이 50 mm, 外徑 100 mm, 內徑 95 mm의 圓筒이며 Pyrex 유리管을 利用하였다. 膜을 固定하는 部分은 砂布로 繫게 갈아서 膜이 닿는 部分에서 찢어지지 않도록 하였으며, 한편 Fig. 1A에서와 같이 筒 一部分에는 120°의 角度로 세곳에 귀를 달아서 透析筒 길이에 걸 수 있도록 하였다. 透析筒에는 아크릴 板으로 Fig. 1B와 같이 만든 뚜껑을 덮어 筒內 溶液의 蒸發을 막도록 하였고, 뚜껑에는 5개의 구멍이 뚫려 있어 이 구멍으로 溫度調節器, Beckmann 溫度計, 3 와트 電球, 密閉攪拌器를 固定할 수 있게 하였으며,  $F$ 를 通하여는 透析液이 注入 또는 採取되며 透析을 하는 동안은 이를 고무 마개로 막아 溶液의 蒸發을 막았다.

### 2-2. 透析筒에의 膜의 固定

2-2-1. 膜의 準備 새 膜은 使用에 앞서 蒸溜水에 담가두고 때때로 물을 갈아서 膜內 可溶性物質을 溶出し켰다. 보통 一晝夜 程度면 使用 可能하게 되는데, 本研究에서 使用한 製品은 MF-Millipore<sup>18</sup>의 VS, VM, VC 이었으며, 이들의 材質은 cellulose ester로 各各의 平均膜孔은 直徑  $2.5 \times 10^{-6}$  cm,  $5.0 \times 10^{-6}$  cm,  $10.0 \times 10^{-6}$  cm 이며, 氣孔率은 各各 70%, 72%, 74%였다.

2-2-2. 透析筒에의 膜의 固定 膜을 在來의 方法으로 固定시키면 膜中心部에서 볼 때 透析筒 周圍에 잡힌 주름살이 고르지 않으며, 透析筒과 膜이 密着도 되기 어려우므로 固定된 膜面이 判 관하지 않을 뿐더러 溶質의 透析速度에 영향이 미쳐지므로 本研究에서는 다음과 같이 膜의 固定 法을 改良하였다.

먼저 15 mm 幅의 폴리에틸렌 필름을 膜을 固定 시킬 圓筒 끝 部分에 5-6회 팽팽하게 가지런히 감 는다. 그런 뒤에 圓筒위에 膜을 올려 놓아 中心을 잡은 다음 이 膜 위에 Fig. 1C와 같이 製作된 鐵 製링을 올려 놓는다. 링은 內徑 101 mm, 두께 1.5 mm, 그리고 나비 15 mm로서, 스테인레스鋼棒



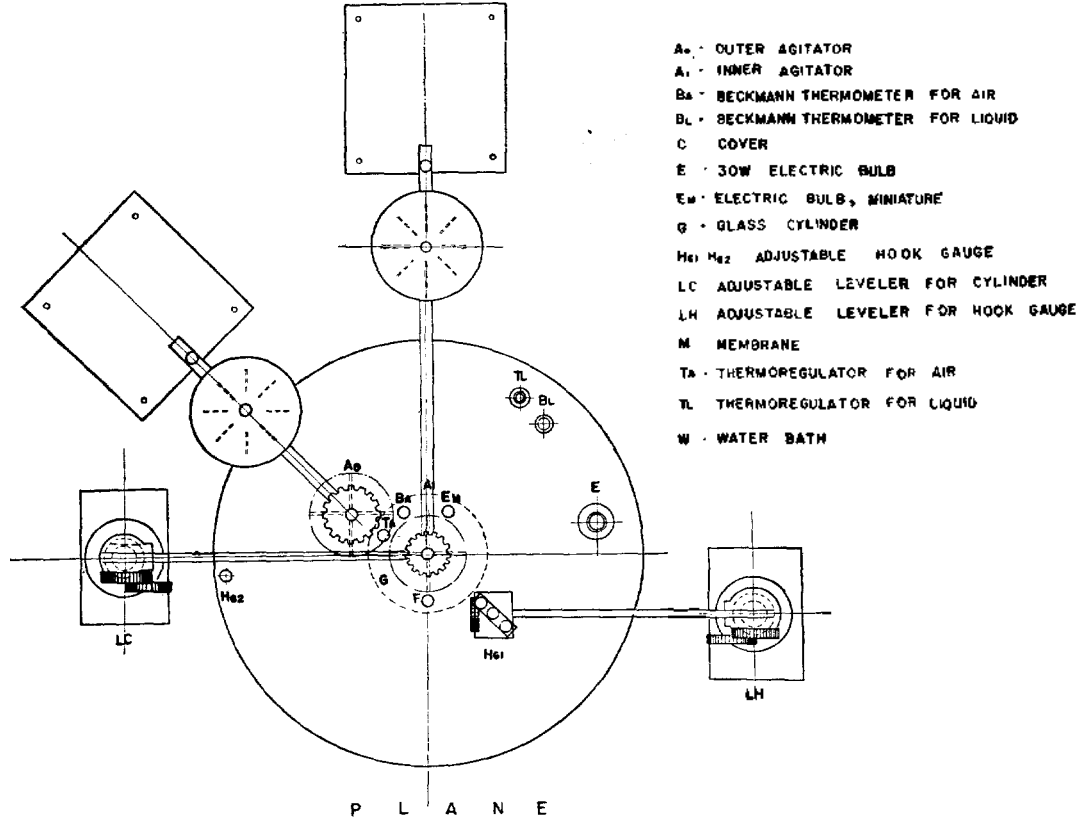
B) COVER FOR GLASS CYLINDER Fig. 1 Devices for dialysis apparatus E) BUBBLE SWEEPER

을 깎아서 加工製作하였으며 對角으로 바깥 네 곳에는 지름 7 mm, 길이 30 mm의 스테인레스鋼棒으로 된 손잡이가 용접되어 있다. 넷으로 나눈 그중의 한 區間을 中央距離에서 끊어 링을 벌릴 수 있게 하고, 끊은 兩端에는 링과 같은 넓이의 다른 스테인레스鋼片을 15 mm 길이로 링과 直角이 되도록 용접하여, 이곳을 고무줄로 감아서 링이 쉽게 벌어지지 않도록 하였다. 다음 한 사람이 圓筒을 잡고, 다른 사람이 양쪽 손으로 膜 위에 놓인 링을 벌리면서 圓形링 全部에 均一한 壓力이 걸리도록 네 손잡이와 링에 힘을 주어 서서히 아래로 누르고 이어 링의 넓이의 半程度가 내려갔으면, 벌리는 힘을 멈추어 均一하게 아래로 10 mm 程度내린다. 膜을 폴리프로필렌 끈으로 5~6 바퀴 단단히 동여맨 다음, 링의 벌어지는 부분에 매어 두었던 고무줄을 풀고 링을 벌려서 膜에 닿지 않도록 圓筒에서 벗겨 낸다. 폴리프로필렌 필름을 늘려서 만든 얇은 끈으로 圓筒 끝에서부터

고루 팽팽하게 圓筒壁의 露出되어 있는 膜이 全部 덮히도록 감는다.

이리하여 膜이 中央에서부터 圓筒에 닿는 부분에 이르기까지 팽팽하고 가에는 고른 주름살이 잡혀 擴散이 고르게 일어날 수 있도록 固定된다.

2-2-3. 膜이 달린 透析筒의 保管 一但 膜을 固定시킨 透析筒은 使用하지 않을 때에는 膜을 固定시킨 채로 保管한다. 固定된 同一膜을 써서 行한 實驗值에서는 언제나 膜 固有의 誤差項이 서로 相殺되어 이들이 透膜係數에 미치는 영향이 거의 無視될 수 있으며, 實驗이 끝난後 每回 膜을 풀어서 保管하였다가 使用에 앞서 膜을 다시 固定시키는 方法을 擇하게 되면 膜의 筒에 닿는 부분과 주름잡힌 부분이 찢어지기 쉬운 缺點이 있다. 따라서 膜이 달린 透析筒은 使用後 Fig. 1D와 같은 透析筒걸이로 膜 全體가 0.1% HgCl<sub>2</sub> 溶液 속에 잠기도록 걸어 놓고, 溶液이 蒸



- Ao - OUTER AGITATOR
- Ai - INNER AGITATOR
- Ba - BECKMANN THERMOMETER FOR AIR
- Bl - BECKMANN THERMOMETER FOR LIQUID
- C - COVER
- E - 30W ELECTRIC BULB
- Em - ELECTRIC BULB, MINIATURE
- G - GLASS CYLINDER
- Hc1, Hc2 - ADJUSTABLE HOOK GAUGE
- Lc - ADJUSTABLE LEVELER FOR CYLINDER
- Lh - ADJUSTABLE LEVELER FOR HOOK GAUGE
- M - MEMBRANE
- Ta - THERMOREGULATOR FOR AIR
- Tl - THERMOREGULATOR FOR LIQUID
- W - WATER BATH

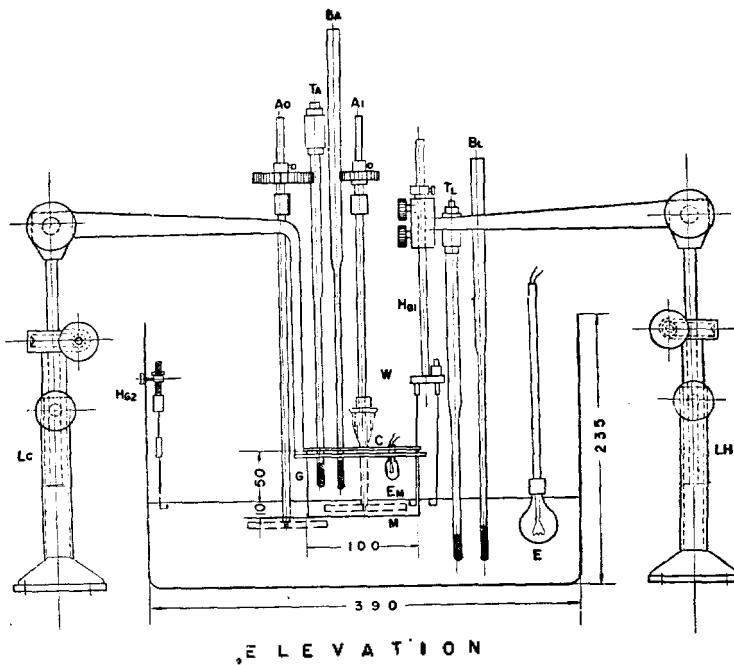


Fig.2 Apparatus for dialysis

發하지 않도록 덮개를 한 다음 이 그릇을 다시 25°C의 恒溫槽 속에 넣어 둔다. 膜은 使用에 앞서 充分히 水洗되고 2-3-1-7의 方法에 依하여 準備된다.

### 2-3. 裝置 및 操作

#### 2-3-1. 透析筒 內, 外液의 同一水平面 維持

2-3-1-7. 透析筒의 準備 透析筒은 2회에 걸쳐 透析液으로 부서낸 다음 비이커와 같은 유리容器에 걸어놓고 外液과 같은 溫度로 調溫된 透析液을 若干量 넣은 다음 膜孔 內部를 完全히 透析液으로 置換시키기 爲하여 上部를 덮은 채로 約 10分間 靜置시킨다. 다음에는 透析筒 內液을 全部 따라 버리고 筒을 깨끗한 面에 膜이 위로 오도록 얹혀 놓은 다음, 지름 150 mm 程度의 가장 얇은 폴리에틸렌 필름으로 膜을 덮되 膜과 폴리에틸렌 필름사이에 空氣가 들어가지 않도록 中心을 잡아 密着시키고, 平面以外部分은 均一한 주름을 이루도록 하여 筒壁에 가는 고무줄로 固定시킨다. 그런 뒤에 筒 內部壁에 묻은 液은 거름종이로 고무 문혀 吸收除去시킨다.

2-3-1-8. 水準調節裝置 內, 外液의 水準을 調節하기 爲한 裝置는 Fig. 2에 실은 透析筒의 水準調節을 爲한 調節機  $L_C$ 와, 內, 外液의 水準을 調節 一致시키기 爲한 혹크게이지를 上下移動시킬 수 있는  $L_H$ 로써 이루어져 있다. 두 調節機는 다 같이 透析筒이나 혹크게이지의 微少한 上下調節까지를 爲하여 손잡이로 나사톱니바퀴를 可動시켜 軸을 上下微動시키도록 設計 및 製作되어 있다. 혹크는 지름 0.5 mm, 길이 50 mm 程度의 白金線의 한쪽 끝을 바늘끝 모양으로 銳利하게 갈아서 그 끝을 5 mm 以內에서 直角으로 구부린 다음 다시 10 mm 쯤 되는 곳에서 같은 平面上에 놓이도록 直角으로 구부려 만들었다. 이 낚시바늘 모양의 形態로 된 혹크의 긴 部分은 지름 1 mm, 길이 100 mm 程度의 니크롬線의 한끝에 가는 니크롬線으로 감아 固定延長시켰으며, 같은 것을 2個 만들어 使用하였다. 그 中 1個는 白金線의 延長된 끝을 혹크게이지 왼쪽에 뚫린 圓구멍에 박아 垂直으로 固定시켰고, 다른 하나는 그 延長된 끝을 혹크게이지 오른쪽의 上下로

微動시킬 수 있는 鐵막대의 圓구멍에 박아 亦是 垂直으로 固定시켰다.

2-3-1-9. 內, 外液의 水準調節  $L_C$ 는 支持台에 있는 3個의 調節나사로 透析筒걸이가 水平이 되도록 正確히 調節하고, 링에 透析筒을 걸었을 때 透膜面이 外液面에서 10 mm 보다 若干 더 잠기게 (即 膜의 比表面積  $F=1$ 을 爲하여 透析液 70.85 ml 를 筒속에 넣었을 때 內液面이 外部液의 水平面보다 微少部分만큼 더 잠기게). 大略 그 높이를 미리 調節固定하여 둔다. 이에 앞서 內部液攪拌機  $A_1$ 는 위로 올려 固定시켜져 있으며, 이 때문에 透析筒 內部調溫을 爲한 모든 裝置가 붙어 있는 透析筒덮개가 所定位置에서 約 10 cm 올라가 있게 된다.  $L_H$ 는 水槽內의 安定된 水面에 왼쪽 혹크의 끝이 잠기도록 그 높이를 大略 調節하여 固定하고 全體微動裝置로 혹크의 끝이 물의 水平膜을 채 뚫지는 않고, 肉眼으로 보아 若干 뿔룩히 밀어올린 狀態로 調節한다. 오른쪽 혹크도 오른쪽 혹크만을 上下微動시킬 수 있는 손잡이를 돌려서 같은 모양으로 調節하면 두 혹크는 같은 水平面上에 놓이게 된다.

혹크게이지를 올리고, 7에서 準備된 透析筒을 링에 걸은 다음  $A_1$ 를 내리면서 뚜껑을 덮고 구멍  $F$ 를 통하여 미리 調溫된 透析試料溶液 70.85 ml 를 透析筒에 옮겨 넣고 왼쪽 혹크가 들어가도록 혹크게이지를 내린다. 왼손으로  $L_C$ 를 調節하고 오른손으로  $L_H$ 를 微動시켜 內, 外液面이 같은 水準을 이루도록 한다. 다음  $H_G$ 도 同一水準을 이루게 한다. 혹크게이지  $H_G$ 을 올려서 固定시키고 구멍  $F$ 를 막고 內, 外部液의 攪拌機를 各各 所定回轉速度로 回轉시킨 다음 膜外部에 씩었던 폴리에틸렌 필름을 고무반드와 더불어 벗겨 내며, 이 瞬間을 透析始作點으로 잡았다. 이 때 폴리에틸렌 필름을 벗겨 낸 만큼의 外部液水位가 낮아지므로 內, 外部液을 同一水準이 되도록 다시 調節하게 되는데, 이때 혹크게이지  $H_G$ 가 原狀態의 液面膜을 가리키도록 蒸溜水를 添加해 준다. 膜 겉面과 外液과의 接觸面에 작은 氣泡들이 남는 경우가 생기는데, 이때에는 Fig. 1E와 같은 氣泡除去器로 氣泡를 除去하여야 한다. 氣泡除去器는 안지름 6~7 mm의 고무관에 바깥 지름 3~4 mm의 구리줄을 넣어서 그림과 같이

구부러 만들었으며, 액속에 들어가는 끝 부분에는 유리막대를 잘라 끼워서 막았다. 이 기포除去器를 사용할 때는 外液의 損失을 막기 爲해서 먼지와 같은 條件의 液으로 적시어 使用하였다.

2-3-2. 正確한 恒溫의 維持 液溫도의 急激한 上昇 및 下降을 막기 爲하여 加熱器로는 熱容量이 작은 電球 E가 使用되었으며, Fig. 2의  $T_L$ 은  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 精度를 갖는 磁石式溫度調節器로서 常用電流容量은 1mA 以下이다. 그러나 製作한 릴레이는 檢出端子間에 約  $10\ \mu\text{A}$  以下の 微小電流만이 흘러 매우 예민하게 動作하였으며, 이 裝置로써 外部液溫은  $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 精度로 長時間 恒溫을 維持할 수 있었고 檢出器의 壽命을 길게 할 수 있었다.

內部液을 外部液과 같은 溫度로 恒溫시키기 爲해서는 앞서 2-1에서와 같은 筒뚜껑을 덮는 것만으로는 不可能하며, 特히 多節에 볼 수 있는 周圍溫度와의 隔差 때문에 招來되는 內液의 冷却을 막기 爲해서 筒덮개에 固定裝置된 3와트의 작은 白熱電球  $E_M$ 과  $B_A$ ,  $T_A$  및 릴레이로 別途의 恒溫裝置를 이루게 하여 內部液의 溫度를  $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 正確히 維持하였다. 이밖에도 實驗溫度와 室溫의 隔差를 막기 爲하여 작은 隔室을 만들어 이 안에 裝置를 設置하고, 隔室全體를 다시 恒溫室로 꾸며 室溫을  $24.90 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 維持하면서 操作하였다.

2-3-3. 攪拌速度의 調節 本研究에서 使用한 모오터는 115 V, 60 Hz, 300-600-1200 rpm, 35 W의 것(hysteresis synchronous motor)이며, 攪拌機는 톱니바퀴連動에 의한 減速 및 變速으로 모오터의 300 rpm에서 10 rpm 間隔으로 100 rpm까지 10段階의 速度를 낼 수 있도록 設計 및 製作하였다. 이와 같은 攪拌機로 內, 外液을 各其 所要의 速度로 正確히 攪拌할 수 있었다.

2-3-4. 內, 外液의 蒸發防止 內, 外部液 蒸發에 따른 比表面積의 變化, 滲透 및 濾過效果等 透膜係數에 미치는 誤差의 要因들을 除去하기 爲하여 本研究에서는 內液의 蒸發防止를 爲해서는 透析筒을 덮개를 使用하여 密閉하였으며 한편 外液의 蒸發을 막기 爲해서는 外液水準으로 맞추어 놓은 흑크게이지  $H_G$ 가 原狀態의 液面膜을

가리키도록 透析期間中 蒸發해 나가는 外部液의 量만큼의 蒸溜水를 수시로 供給하며 恒溫室內의 濕度를 80% 以上으로 飽和시켜 蒸發效果를 最少限度로 抑制시켰다.

2-3-5. 操作의 完了 透析이 끝나기 10秒前에 內部液의 攪拌을 停止하고 攪拌棒을 所定の 높이로 올려 固定시킨 다음, 透析筒을 膜이 어디에도 닿지 않도록 注意하면서 正確한 終了時間에 링에서 재빨리 꺼내고 外部液으로 汚染되는 것을 막기 爲해서 筒을 若干 기울여 밑 부분으로 물리는 外部液을 거름종이로 吸收除去시킨 다음, 筒을 기울여 內部液을 250~300 ml 들어 三角플라스크에 따라 옮긴다. 마지막 방울까지 옮긴 後 溶液에 남아 있는 擴散質을 定量하게 된다.

透析이 끝나면 透析筒의 內, 外部 및 膜을 蒸溜水로 잘 洗滌하여 2-2-3의 方法에 따라 保管한다.

### 3. 實驗結果 및 考察

本研究에서 改良한 實驗裝置 및 方法으로 보다 精密하게 行한 實驗結果와 Brintzinger-Jander의 實驗裝置 및 方法으로 行한 그것과를 서로 比較 考察하여 各項別로 적으면 다음과 같다.

3-1. 初濃度의 決定 이제까지의 透析方法은 豫備透析으로 相當時間 經過後 비로소 試料溶液 1~2 ml를 採取하고 이때를 透析始作點( $C_0$ )으로 하고 있는데, 이렇게 되면 透析液으로 쓰이는 總 부피가 40~50 ml임을 참작할 때 實로 3.0~5.0%의 부피變化를 自招함을 알 수 있다<sup>19</sup>. 本實驗에서는 透析筒 및 膜은 2-3-1-1의 方法에 따라 處理하고 試料의 採取없이 2-3-1-2에 실은 方法으로 透析을 始作한 結果로 豫備透析에 의한 誤差를 없이 하였으며, 初濃度( $C_0$ )는 原試料自體의 濃度와 同一하다.

3-2. 透析液과 溶媒液의 높이調節 이제까지의 實驗裝置 및 實驗方法<sup>1,3,19,20</sup>에서는 濾過 및 滲透效果를 充分히 除去할 수 없으나, 本研究에서는 2-3-1-2 및 2의 水準調節裝置와 水準調節法으로 內外 두 液面의 높이의 差를 0.02 mm로 縮少시켜 濾過 및 滲透效果도 該當範圍로 減少시킬 수 있었다. 다만 이때 透析筒에 透析液

을 넣고 內外 두 液面을 同一水準으로 調節하는 동안 溶媒인 外液과의 接觸을 避할 目的으로 膜 表面에 씩워 둔 폴리에틸렌 필름에 內液의 一部가 새어나가게 되는데, 11회에 걸친 反復實驗에 依하면 그 量은 平均 0.20ml에 不過하였다. 이 量은 總透析使用液量의 0.28%에 該當하며, 이로 因한 濾過 및 滲透效果를 없애기 爲하여는 이 量을 補充하여 繼後 透析에 들어간다.

3-3. 溫度의 影響 Brintzinger-Jander의 裝置를 再顯시켜 그들의 實驗法에 따라 透析液溫의 外氣에 對한 影響을 調査한 結果는 Table 1과 같다. 여기서 內, 外部液은 蒸溜水를 使用하고 透析膜은 MF-Millipore VM(두께  $0.13 \pm 0.01$  mm)을 利用하였다. 外部液溫은  $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$  恒溫으로 維持하고 內部液은 미리  $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 加溫하였으며 內, 外部液은 各各 60, 90 rpm으로 攪拌하였다. 이 表에 依하면 實驗室溫이  $12^\circ\text{C}$  前後일때 透析液溫은 實驗溫度인  $25^\circ\text{C}$ 보다  $0.40^\circ\text{C}$ 나 낮아 짐을 알 수 있다. 本研究에서는 2-3-2의 裝置 및 操作法에 따라 內, 外部液을  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 精度로 同一恒溫으로 維持시킬 수 있도록 하였으며,  $24.90 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 維持된 恒溫室에서 透膜 實驗을 하여 恒溫維持에 더욱 完全을 期하도록 하였다.

3-4. 透析에 따르는 透析液의 부피 變化 透析을 함에 있어서 透析液의 부피가 不變하게 一定值를 維持하는지 濾過 및 滲透效果 또는 蒸發 등으로 變化를 일으키는지를 確認하기 爲하여 먼저 在來의 裝置를 使用하여  $20^\circ\text{C}$ 의 室溫에서 MF-Millipore VM膜의 表面積  $70.85\text{ cm}^2$ 인 透析筒으로 實驗하여 보았다. 透析筒 內部에는 70.85 ml의 蒸溜水를 넣었고 外部液으로는 亦是 蒸溜水를 使用하였으며, 外部液의 溫度는 正確히  $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 維持하였다. 使用한 水槽의 지름은 39 cm이며 內, 外部液은 60, 90 rpm으로 攪拌하였고, 攪拌棒은 길이 42.5 mm, 幅 6 mm의 垂直날개 4個를 달은 것이며, 膜에서 2 mm程度 떨어져 놓았다. 이때 實驗室의 自然相對濕度는 51~55%였으며, 얻어진 結果는 Table 2와 같다. 이 表에 依하면 透析液의 부피는 4~9%의 顯著的 減量을 보이고 있고, 그 量은 透析時間이 길어짐에 따라서 더욱 增加되고 있다. 이와 같은 現象은 單純한 濾過 또는 滲透效果에서 오는 것이 아니며 다음 實驗値와 比較하여 보아 溶液의 蒸發이 그 主原因으로 說明되어야 할 것 같다. 다음에는 2-3의 改良된 裝置 및 實驗法으로 그리고 恒溫室內濕度를 80% 前後로 調節하여 實驗하였으며 여기서 膜 및 그 表面積, 內, 外液과 그 부

Table 1. Temperature changes of dialysing solution during the dialysis by Brintzinger-Jander's apparatus.

Time(min)	Temperature of the laboratory ( $^\circ\text{C}$ )	Temperature of the bath space air ( $^\circ\text{C}$ )	Temperature of the dialysing solution ( $^\circ\text{C}$ )
0	12.10	22.10	25.00
1	12.10	22.10	24.90
5	12.15	22.55	24.80
10	12.30	22.55	24.70
15	12.05	22.45	24.65
20	12.10	22.45	24.65
25	12.20	22.50	24.65
30	12.20	22.55	24.65
35	12.30	22.60	24.65
40	12.40	22.60	24.65
45	12.25	22.55	24.60
50	12.35	22.60	24.60
55	12.35	22.60	24.60
60	12.40	22.60	24.60

Table 2. Volume changes during the dialysis.

Duration of dialysis (hr)	Volume change(ml)			
	Inner solution		Outer solution	
	by Brintzinger-Jander's apparatus	by Improved apparatus	by Brintzinger-Jander's apparatus	by Improved apparatus
1	-2.75	-0.05	-4.0	maintained its initial height by occasional addition of distilled water
2	-4.15	-0.10	-7.5	
3	-5.65	-0.30	-10.0	
4	-6.00	-0.20	-14.5	
5	-6.35	-0.50	-19.0	
6	-6.65	—	-21.0	
9	—	-0.90	—	

Table 3. Substantial volume changes of dialysing solution during the dialysis.

Duration of dialysis(hr)	Volume change(ml)				
	CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>		Cl <sup>-</sup>		
	VM	VC	VS	VM	VC
0.5	-0.10	+0.10	+0.05	+0.10	-0.10
1.0	+0.55	+0.45	+0.20	+0.15	-0.30
1.5	+0.40	+0.55	+0.20	+0.10	-0.10
2.0	+0.50	+0.30	+0.30	-0.15	+0.30
2.5	+0.55	+0.65	-0.05	-0.00	-0.10
3.0	+0.20	+0.00	+0.20	-0.20	-0.55
3.5	+0.45	+0.55	+0.25	-0.35	-0.55
4.0	+0.30	+0.45	+0.10	-0.50	-1.15
4.5	-0.25	+0.65	-0.50		
5.0	-0.10	-0.40	-0.15		
5.5	-0.80	-0.75	-0.35		
6.0	-0.85	-0.25	-0.30		
6.5	-1.10	-0.65			
7.0	-1.10	-0.65			
7.5	-1.15				
-max~+max	-1.15~+0.55	-0.75~+0.65	-0.50~+0.30	-0.50~+0.15	-1.15~+0.30
-max~+max	-1.15~+0.65		-1.62%~+0.92%		
Change of specific surface area ..... +1.38%~-1.19%					

퍼 및 溫度, 水槽直徑, 內外攪拌速度 및 攪拌棒의 形態等은 모두 앞의 實驗과 같은 것을 使用하였다. 얻어진 實驗結果는 Table 2에 綜合하여 실었다. 이 表에 依하면 透析液의 부피는 어직 -1.27~0.07% 範圍로 變化하며, 이 값은 透析液

과 溶媒의 두 水面調節에 熟達해지면 더욱 좁혀질 것이 豫想된다.

以上の 實驗値는 바탕 實驗値로서 蒸溜水를 使用하였기 때문에 實際 溶液을 써서 實驗하였을 때보다는 越等히 많은 水分의 蒸發을 招來하였



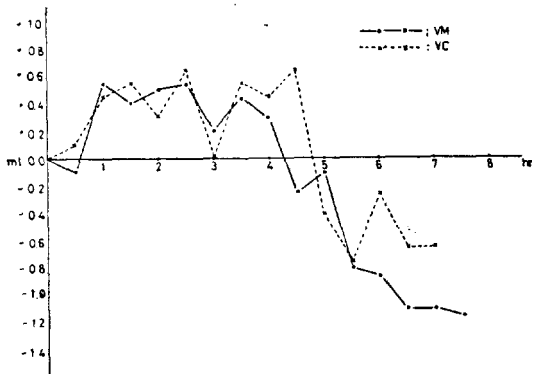


Fig. 3 Substantial volume changes of the  $\text{CrO}_4^{=}$  dialysing solution during the dialysis.

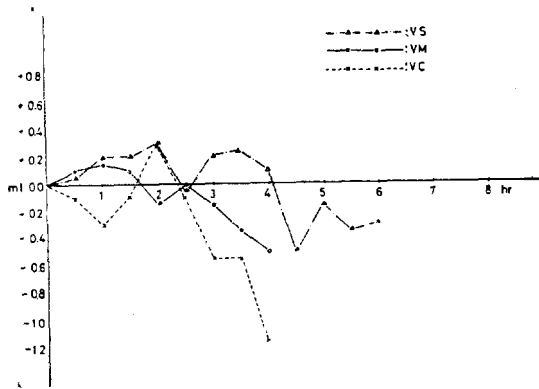


Fig. 4 Substantial volume changes of the  $\text{Cl}^-$  dialysing solution during the dialysis.

을 것으로 본다. 따라서 다음에는 1.0 M  $\text{NaNO}_3$  를 支持電解質溶液으로 擇하고 여기에 各各 0.1 M의  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  또는  $\text{NaCl}$  이 되도록 그들 鹽을 加入한 溶液을 透析시켰을 때 透析液의 부피가 어떻게 變化하는가를 觀察하여 보았다. 이 實驗은 2-3의 裝置 및 操作에 따랐으며, 內, 外部液溫을  $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$  로 維持하였고 攪拌速度는 60, 90 rpm, 그리고 使用한 膜은 MF-Millipore VS, VM, VC 이었고 比表面積이 1이 되도록 하였다. 얻은 結果는 Table 3 및 Fig. 3, 4에 收錄되어 있다. Fig. 3 및 4에 依하면 透析되는 이온種에 따라서 滲透, 濾過 및 蒸發效果는 다르게 나타난다. 이를테면 Fig. 3의  $\text{CrO}_4^{=}$  의 透膜實驗에서는 VM, VC의 그 어느 膜을 쓰던 간에 5시간에 이르기까지는 滲透效果가 支配的으로 作用하고 있음을 보여 주고 있는데 反하여 Fig. 4의  $\text{Cl}^-$  의 透

膜實驗에서는 膜孔이 작은 VS 및 VM의 경우에 限해서 4時間 및 2.5時間까지는 滲透效果를 볼 수 있고, 가장 큰 膜孔을 가지는 VC의 경우에는 濾過 및 蒸發效果만이 나타나고 있다. 이런 結果들은  $\text{CrO}_4^{=}$  이온은 VM, VC中 그 어느 膜을 쓰던 간에 5時間, 反面  $\text{Cl}^-$  이온은 VS는 4時間 VM, VC는 어느 膜을 쓰던 간에 2時間 半透析하여 얻은 透膜係數가 가장 正確한 값을 나타냄을 말하여 준다.

#### 4. 結 論

膜을 透析筒에 鑿고 판판하게 그리고 가에는 고른 주름으로 密着시키기 爲하여 鐵製량을 開發하였다. 透析液의 蒸發을 막기 爲하여 透析筒에 氣密이 되도록 뚜껑을 덮었으며, 透析筒 덮개에 裝置된 恒溫裝置로 透析液을 外液과  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 恒溫으로 一致維持시켰고, 恒溫室에 裝置를 設置하여 透膜實驗의 恒溫維持 및 蒸發防止에 더욱 完壁을 期하였다. 혹크게이지를 利用하여 透析液面과 外部液面의 높이差를 0.02 mm로 縮少시켰으며, 外液水準에 맞추어 裝置한 혹크게이지로 外液水準을 一定하게 維持하여 濾過效果를 最小限度로 抑制시켰다. 內, 外部液의 攪拌速度를 任意의 定速度로 變更하여 各其 攪拌量을 一定하게 維持할 수 있도록 하였다. 透析期間中 透析液의 부피變化를  $-1.62 \sim +0.92\%$ 의 範圍로 좁혔다. 새로운 實驗方法을 開發하여 透膜係數測定에 미치는 誤差의 要因을 줄이도록 하였으며, 透析期間에 따라 不可避하게 일어나는 滲透 및 濾過效果와 膜孔의 크기와의 關係를 追究함으로써 보다 正確한 透膜係數值를 求할 수 있는 最適透析時間을 究明하였다.

以上の 裝置 및 實驗方法의 改善으로 系統的 誤差를 可能한 限 縮少시킬 수 있었으며, 그 結果 透膜係數測定에서 보다 참값에 接近된 값을 얻을 수 있음이 期待된다.

#### 感 謝

本研究은 文敎部 및 仁荷大學校附設 産業科學技術研究所의 學術研究助成費에 依하여 이루어졌기에 이에 謝意를 表한다.

## 引用文獻

- 1). H. Brintzinger et al., *Z. Anorg. U. Allg. Chem.*, **168**, 145(1927); **168**, 150(1927); **172**, 426(1928); **184**, 97(1929); **196**, 33(1931); **228**, 77(1936); **231**, 337(1937); **232**, 415(1937).
- 2). Northrop and Anson, *J. Gen. Physiol.*, **12**, 547(1929).
- 3). G. Jander und H. Spandau, *Z. Physik. Chem.*, (A)**185**, 325(1939).
- 4). G. Jander und H. Spandau, *ibid.*, **187**, 13(1940).
- 5). G. Jander und H. Spandau, *ibid.*, (A)**188**, 65 (1941).
- 6). W. Rathje, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **71**, 880 (1938).
- 7). L. B. Dvorkin, *Zh. Fiz. Khim.*, **35**, 2785(1961).
- 8). Karl E. Stumpf, *Z. Elektrochem.*, **51**, 1(1945).
- 9). J. A. Lane and J. W. Riggle, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, (24) 127(1959).
- 10). E. M. Renkin, *J. Gen. Physiol.*, **38**, 225(1954).
- 11). H. Brintzinger et al., *Z. Anorg. U. Allg. Chem.*, **196**, 44, 50, 55, 51(1931); **222**, 312, 317(1935); **223**, 253 (1935); **224**, 97, 325(1935); **225**, 221(1935); **256**, 89(1948).
- 12). G. Jander, et al., *Z. Physik. Chem.*, (A) **187**, 149(1940); (A)**190**, 195(1941); *Z. Anorg. U. Allg. Chem.*, **249**, 65(1942).
- 13). W. Hacker und H. Rechmann, *Z. Elektrochem.*, **55**, 3071 (1951)
- 14). Barbara Frank, *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Lublin-Polonia*, Sect. AA, **11**, 47(1956).
- 15). V. I. Spitsyn and G. N. Pirogova, *Zhur. Neorg. Khim.*, **2**, 2102 (1957).
- 16). Victor I. Spitsyn, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **55**, No. 27, 15(1959).
- 17). A. K. Babko and G. I. Gridchina, *Doporidi Akad. Nauk Ukr. RSR*, 921(1962).
- 18). MF-Millipore Filter, Catalog MC/1(1970), Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts, 01730.
- 19). G. Jander und H. Spandau, *Z. Physik. Chem.*, **187**, 25(1940).
- 20). G. Jander und H. Spandau, *ibid.*, **185**, 345(1939).