

透析法에 의한 이온량 및 분자량의 결정에 관한 연구(第二報).
攪拌이 透析에 미치는 影響

申 允 卿* · 李 鎔**

*서울대학교 工科大学 化學工學科 · **仁荷대학교 工科大学 窯業工學科

(1973. 3. 5 접수)

A Study on the Determination of Ionic and Molecular
Weight of Dissolved Substance by Dialysis Method (II).
Effects of the Agitation on Dialysis

Yun Kyoung Shin* and Jhun Rhee**

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

**Department of Ceramic Engineering, College of Engineering, Inha University, Incheon, Korea

(Received March 5, 1973)

要 約. 透析液 및 溶媒液의 攪拌이 透膜面에 미치는 流體力學的인 壓力分布狀態를 究明하였고, 攪拌으로 招來되는 透膜面兩面の 壓力不均衡을 除去할 目的으로 攪拌裝置의 開發을 試圖하였다. 다음 攪拌速度가 透析係數에 미치는 影響을 究明하여 가장 正確한 透析係數를 求할 수 있는 攪拌速度를 確定시켰다.

Abstract. This report has been focused on the studies of the hydraulic pressure distribution which is created by the agitation of the both liquids, dialysing solution and solvent, on either side of the dialysis membrane surface.

Agitators of the both liquids have been investigated and developed which can counterbalance the hydraulic pressures.

The effects of the agitation velocities on the dialysing velocity have been studied under the conditions which allow the uniform dialysis on the whole surface of the dialysis membrane.

Each agitation velocity of the dialysing solution and solvent, at which the dialysis coefficient is obtained most precisely, has been determined.

1. 緒 論

膜을 통한 擴散에 있어서는 透析質의 濃度勾配가 透膜의 細孔內에서만 일어나도록 透析液과 溶媒液이 同一水平面에 놓이도록 調節한 後 透析이 이루어져야 한다.¹ 透析이 進行되면 透析質이 들어있는 內液에 漸次 濃度勾配가 形成되므로 이를 없애기 위하여 內液을 攪拌하게 되고

溶媒가 들어있는 外液 亦是 透析되어 나오는 透析質이 透膜面에 모여 있으면 透析速度를 더디게 하므로 攪拌에 依해서 透膜界面的 透析質濃도가 實質적으로 降이 되도록 調節하고 있다.

攪拌은 回轉子가 달린 攪拌器에 依하여서 이루어진다. 이때 流體는 攪拌器의 回轉子中心에서 回轉子の 半지름方向으로 움직이며 이로인한 液內壓力은 軸의 中心部에서 가장 낮고 半지름

方向으로 커지는 이른바 壓力勾配가 形成된다. 그러므로 透析液을 透析筒中心에서 攪拌할 때는 (勿論 攪拌器의 物理的形態와 攪拌速度에 따라서 그 程度는 다르지만) 반드시 透膜中心에서는 透析液의 靜的狀態에 比하여 減壓이 形成되며 透膜周圍에 갈수록 減壓은 減少하고 漸次 加壓에 로 바뀌어 筒壁部分에 이르면 加壓은 最高值에 이른다. 透析液 中心部의 減壓現象은 곧 外部液인 溶媒의 吸引現象을 隨伴하며 이 部分에서는 透析이 妨害된다. 反面 加壓部에서는 透析液이 壓出되어 透析이 促進된다. 같은 模樣으로 外液인 溶媒를 攪拌할 때는 溶媒와 接하고 있는 減壓部에서는 透析液을 빨아드려 透析이 促進되며 加壓部에서는 溶媒를 透析液쪽으로 밀어올려 透析이 妨害된다.

透膜의 部位에 따라 透析狀態가 서로 다른 이와같은 條件下에서는 Fick의 法則이 適用될 수 없으므로 透析式도 適用될 수 없다. 그런데 既히 發表된 論文²⁻¹⁷에서는 이와같은 壓力勾配에 對한 配應가 없었으며, 攪拌器의 物理的形態나 攪拌速度가 透析係數에 미치는 影響에 對하여도 詳細한 研究가 이루어져 있지 않다. 單只 Jander-Spandau¹⁸는 外部液攪拌速度를 固定하고 內部液攪拌速度를 變化시키거나, 內速을 固定하고 外速을 變化시키거나 透析實驗을 行한 結果, 內外攪拌速度의 增加에 따라 透析係數가 增加함을 밝혔는데, 이 內容에는 液內 壓力配應가 되어 있지 않다. Stumpf¹⁹는 이와같은 Jander-Spandau의 實驗值를 解析하여 內外部液攪拌速度比 R_i/R_a 가 커질수록 透析係數가 커지고 있음은 外速을 固定시키고 內速을 增加시켰을 경우이며, 한편 R_i/R_a 가 작아질수록 透析係數가 커지고 있음은 內速을 固定시키고 外速을 增加시켰을 경우로서 R_i/R_a 에 對한 透析係數의 두 增加曲線의 交點에서 나타나는 內外部液의 攪拌速度比가 바로 壓力差가 없는 攪拌速度比라고 하였다. 그러나 Brintzinger 및 共同研究者 또는 Jander 및 共同研究者의 實驗裝置²⁻⁴에서는 內外部液攪拌으로 發生하여 透膜面兩側에 形成되는 壓力勾配가 相殺되지 못한다.

그러므로 本研究에서는 第1報에 이어 透析筒

內外部液의 攪拌이 透膜面に 미치는 流體力學的인 影響을 檢討하고 攪拌에 依하여 發生되어 透膜兩面に 形成되는 壓力을 相殺均衡시킬 수 있는 攪拌器를 開發하였으며, 透膜全面을 通하여 均等平衡化된 壓力下에서 均一한 透析이 이루어질 수 있도록 攪拌速度和 透析速度間의 相關關係를 究明함으로써 透析係數의 참값을 求할 수 있는 길을 摸索하였다.

2. 實驗結果 및 考察

2.1. 內部(透析)液攪拌에 依한 透膜面上的 壓力分布

Brintzinger-Jander의 透析實驗裝置에서는 透析筒內의 透析液을 透膜의 中心位置에서 透膜에 垂直인 回轉軸끝에 固定된 回轉子로 攪拌하게 되므로 透膜面上的 壓力勾配는 膜中心에서 半지름 方向으로 對稱的으로 이루어진다.

이러한 透膜筒에 比表面積 $F=1$ 이 되는 부피의 에틸알코올을 넣고 나뭇 6 mm 지름 85 mm의 直交垂直날개를 膜面에서 2 mm 띄어 攪拌하였을 때 透膜面上에 形成된 壓力分布는 Fig. 1과 같다. 이와같은 壓力分布를 調査하기 위하여서는 透膜 自體를 使用할 수는 없으므로 안지름 95 mm 두께 2.5 mm 높이 50 mm의 아크릴(PMM A) 円筒下端에 두께 6 mm의 아크릴板을 接着시켜 그 中心에서 筒 各까지의 半지름 線上에 지름 3.4 mm의 구멍 8個를 뚫었고 여기에 各各 外徑 3.5 mm, 內徑 2.5 mm의 폴리에틸렌管을 박아 筒 外部로 구멍을 延長하고 平面에서 3° 일으킨 유리板위에 直線狀으로 固定하여 透膜에 加해지는 壓力勾配를 測定하였다. 여기서 測定된 壓力勾配는 靜壓과 回轉子에 依하여 끌려돌아가는 流體의 遠心力에 依한 動壓의 疊으로 나타난 것이다. 回轉子が 回轉하면 透膜中心에서 가로 向한 面積의 約 56%는 透析液의 靜的狀態에 比하여 減壓狀態에 있으며 約 44%는 加壓狀態였다. Fig. 1에서 볼 수 있는바와같이 減壓狀態는 透膜中心에서 極大를 이루고 가로 갈수록 漸次 작아져서 膜半지름의 約 75% 되는곳에서 解消된다. 그런데 이 點에서 부터는 加壓狀態가 생

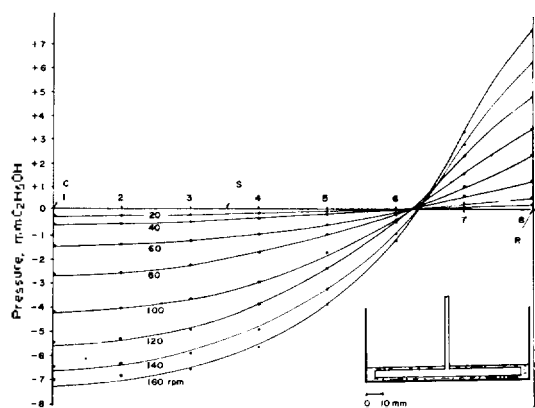


Fig. 1. Hydraulic pressure distribution on the inner surface of the membrane. Inner solution is agitated with 85 mm dia. normal-crossed impeller. C: center of membrane, S: surface level of liquid, R: rim of membrane

거나며 筒壁쪽에서는 最高壓을 이룬다.

이와같은 液內壓力의 不均衡은 豫測할수 있는 바와 같이 透析液의 濃度勾配를 招來할것이므로 形成되는 濃度勾配를 確認할 目的으로 다음과같은 實驗을 行하였다. 卽 안지름 95 mm의 透析筒 아래斷面에 平均膜孔 0.45 μ m의 MF-Millipore HA (mixed esters of cellulose, porosity 79%, thickness 0.13 \pm 0.01 mm)²⁰를 固定시키고 膜面에서 2 mm 띄어서 그 中心에 나비 6 mm, 지름 85 mm의 날개를 지름 6 mm의 軸에 垂直으로 直交固定시킨 攪拌器를 달았다. 透析液으로 是 0.01 M 및 0.005 M K₂CO₃ 70.85 ml (F=1)를 썼으며 外部液인 蒸溜水에는 페놀프탈레인 溶液을 添加하여 透析되어 나오는 K₂CO₃가 이를 赤色으로 變色하는것을 利用하여 透析狀態를 觀察 및 撮影하였다. 그 結果는 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4

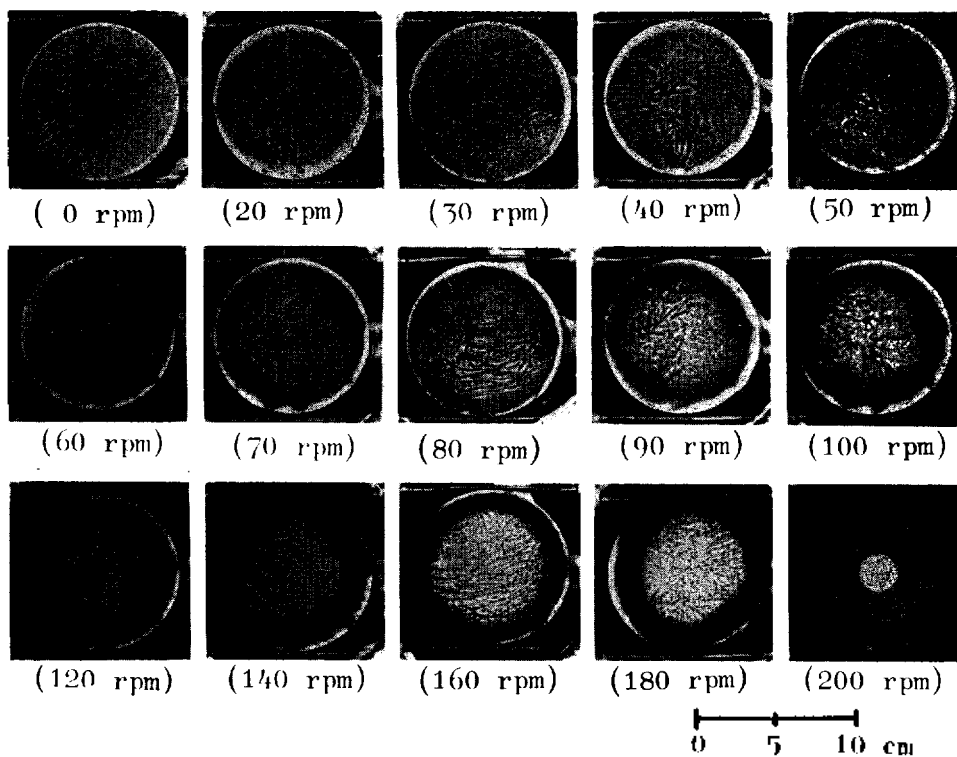


Fig. 2. Photograph of the dialysed state at each agitation velocity. 0.01 M K₂CO₃, 1.5 min. dialysed, colored by phenolphthalein EXAKTA, f-4.5, 1/50 sec., green filter, PERUTZ

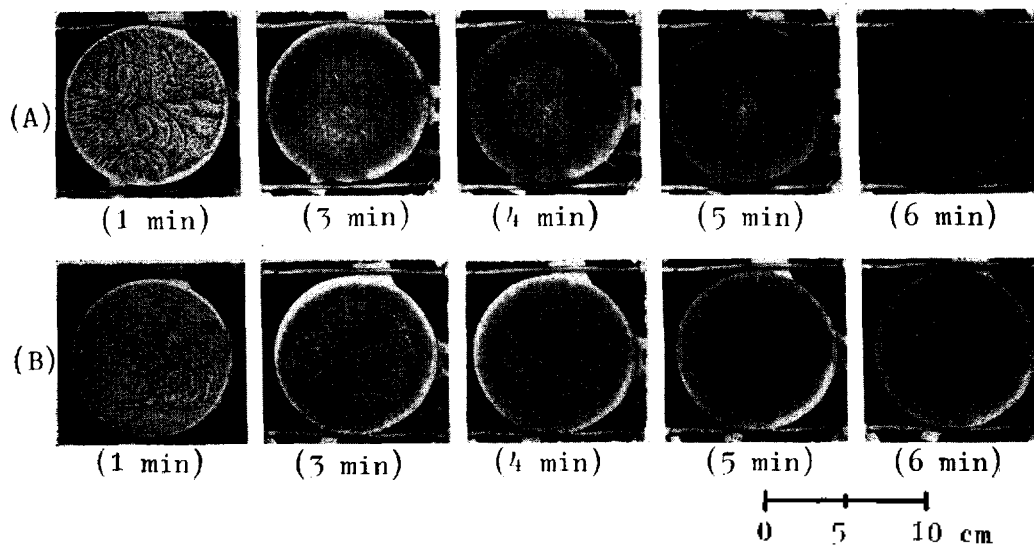


Fig. 3. Photograph of the dialysed state at each moment.
 0.01 M K_2CO_3 , (A): 60 rpm agitated, (B): not agitated.
 Other conditions are the same with Fig. 2.

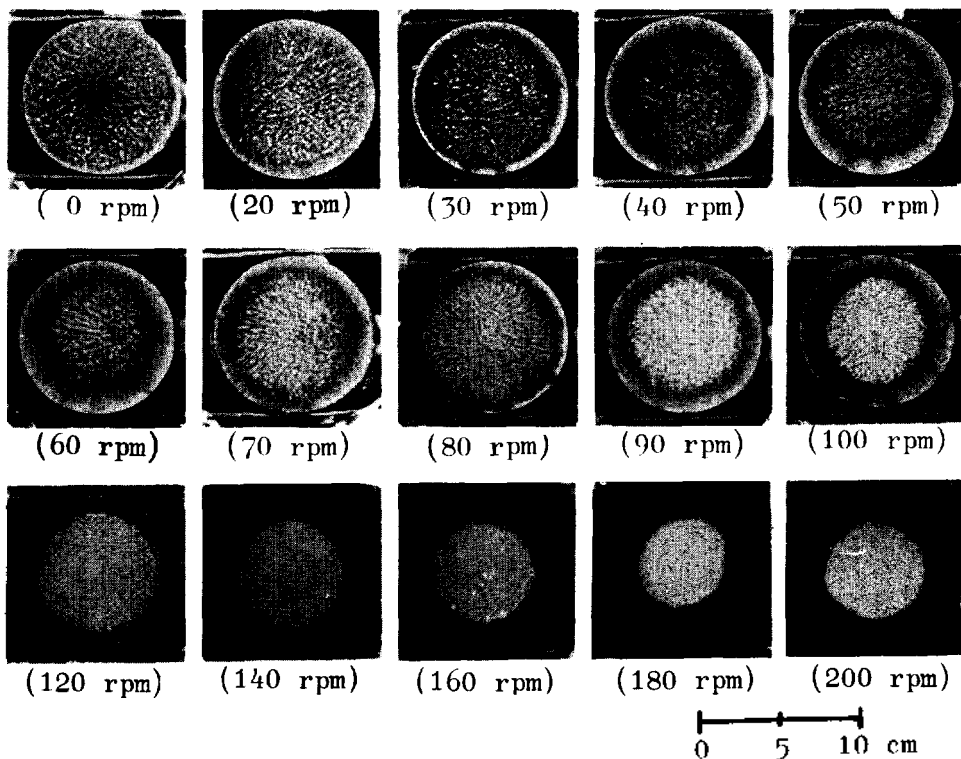


Fig. 4. Photograph of the dialysed state at each agitation velocity.
 0.005 M K_2CO_3 , 3.0 min. dialysed, colored by phenolphthalein
 Other conditions are the same with Fig. 2.

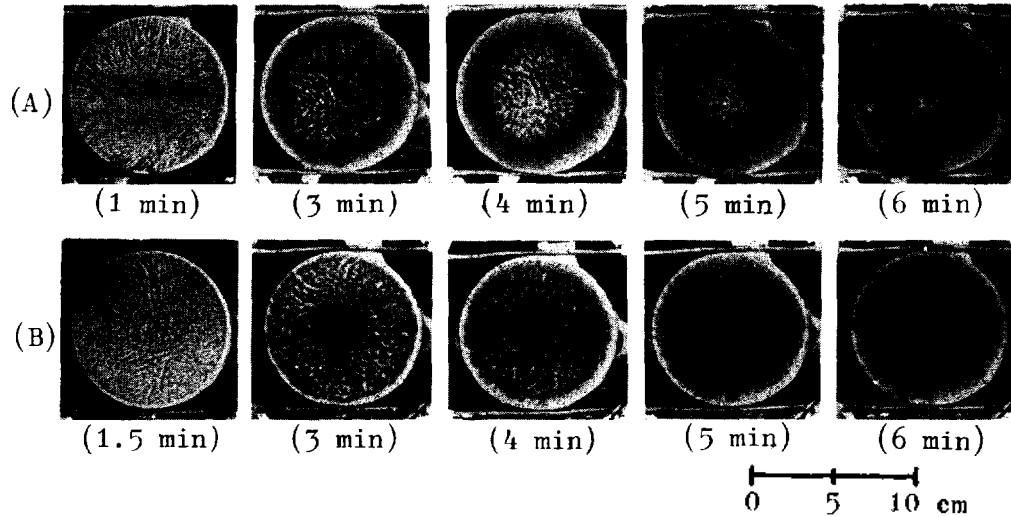


Fig. 5. Photograph of the dialysed state at each moment.
 0.005 M K_2CO_3 , (A): 60 rpm agitated, (B): not agitated
 Other conditions are the same with Fig. 2.

및 Fig. 5와 같다. Fig. 2 및 Fig. 4에 의하면 같은 條件下에서는 攪拌速度가 커질수록 漸次 “가락지” 形態의 濃度勾配를 形成한다. 바꾸어 말하면 總透膜面積의 35~68%가 不完全乃至는 거의 透析에 關하지 못하고 있음을 보여 준다. 비슷한 現象은 液溫, 透析液의 濃度 및 攪拌速度를 固定시키고 透析時間에 따르는 濃度勾配를 調査한 結果에서도 나타나고 있으며 (Fig. 3 및 Fig. 5) 이 事實들은 Fig. 1에서 볼 수 있는 壓力分布實驗 結果와 잘 一致한다.

이와같은 現象은 攪拌速度가 커지거나 攪拌速度를 固定시키고 透析時間을 길게 할때 나타나는 透析의 不均衡을 뜻하는 것으로서 攪拌用回轉子의 날개의 길이와도 直接 關聯되어 있다. 卽 透析液의 攪拌에 있어서 比表面積 $F=1$ 이 되는 透析液이 透析筒內에서 차지하는 높이는 10 mm 인데 攪拌할때 날개의 길이가 너무 길면 液이 풀려 돌아가서 攪拌效果가 좋지 않고 너무 짧아도 가쪽의 攪拌狀態가 좋지 않다. 따라서 안지름 95 mm의 透析筒內에서 나비 6 mm의 直交垂直날개의 길이를 달리하여가며 10 mm 높이의 蒸溜水에 靑色인크 1滴을 떨어뜨려 均一하게 分散되는 速度를 中心位置와 筒壁位置에서 各回轉速度마다 測定하여 보았다.

그 結果 날개가 너무 길거나 너무 짧아도 亂流를 일으키지 못하고 지름 60 mm의 것이 가장 좋은 成果를 내었다. 따라서 內部液攪拌 날개로는 나비 6 mm 지름 60 mm의 直交垂直날개로 決定하여 이것으로써 Fig. 1의 實驗과 같은 條件下에서 內部液을 攪拌하여 透膜面上에 形成된 壓力分布를 測定하였으며 Fig. 6의 結果를 얻었다. 이 그림에 의하면 透膜 中心으로 부터 반지름의 約 64.3% 되는곳에 壓力分岐點이 있고 中心에서 가로 向한 透膜面積의 約 41.8%가 減壓狀態에 그리고 나머지 約 58.2%의 面積이

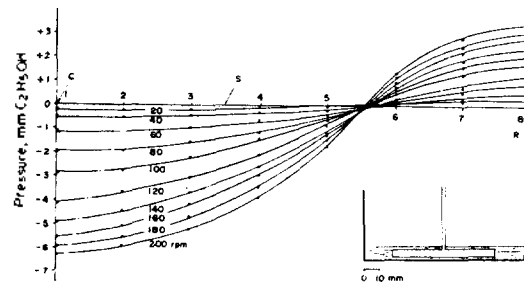


Fig. 6. Hydraulic pressure distribution on the inner surface of the membrane.

Inner solution is agitated with 60 mm dia. normal-crossed impeller.
 C: center of membrane, S: surface level of liquid, R: rim of membrane

加壓狀態에 놓인다.

2.2. 外部(溶媒)液攪拌에 의한 透膜面上的 壓力分布

外部液攪拌은 內部液과 非對稱的인 位置에서 攪拌하는 경우와 對稱的인 位置에서 攪拌하는 두 가지 경우를 생각할 수 있다.

2.2.1. 內部液攪拌과 非對稱的인 位置에서의 攪拌

Fig. 1 및 6에서 볼 수 있었던 것과 같이 回轉子의 길이는 直接的으로 壓力分布에 對한 影響이 컸으므로 이 實驗에서도 水槽中心에 나비 6 mm 지름 85 mm의 直交垂直날개를 가진 攪拌器를 透膜面에서 10 mm 떨어지게 固定하여 攪拌하였을 때 (Fig. 7)와 나비 20 mm 지름 230 mm의 直交垂直날개를 膜面에서 20 mm 떨어지게 固定하여 攪拌하였을 때 (Fig. 8)의 두 경우에 對하여 各各 實驗하였다. 이 두 경우에는 外部液으로서 지름 39 cm의 水槽에 에틸알코올 14 l씩을 各各 넣고 液面에서 안지름 95 mm의 透析筒을 10 mm 만큼 잠기게 하여 外液攪拌速度에 따른 壓力分布을 調査하였다. 透析筒은 前節에서와 같은 方法으로 透膜外面에 形成되는 壓力分布을 測定할 수 있도록 하였으며 傾斜마노미터는 역시 앞서와 같이 그 傾斜角이 3度였다.

Fig. 7 및 8에 依하면 膜에 對하여 (비록 若干이기는 하나) 比較的 高은 減壓狀態를 나타내는 경우는 大型날개를 썼을 때의 10回轉일 때 뿐이며 餘他의 경우는 가에서 膜中心部를 거쳐 攪

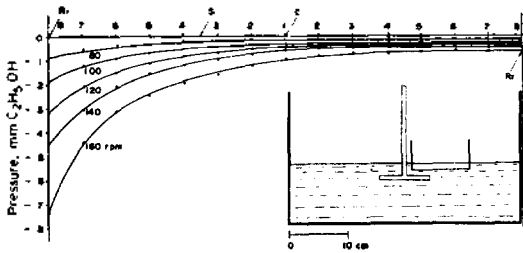


Fig. 7 Hydraulic pressure distribution on the outer surface of the membrane.

Outer solution is agitated eccentrically underneath the membrane with 85 mm dia. normal-crossed impeller.
C: center of membrane, S: surface level of liquid, Rr: right rim of membrane, Rl: left rim of membrane

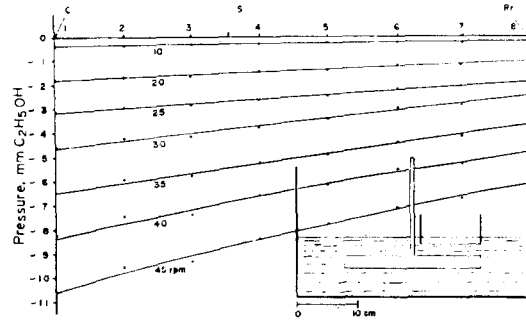


Fig. 8. Hydraulic pressure distribution on the outer surface of the membrane.

Outer solution is agitated eccentricly underneath the membrane with 230 mm dia. normal-crossed impeller.

C: center of membrane, S: surface level of liquid, Rr: right rim of membrane

拌軸에 이르는 사이에 漸次減壓이 커지고 있다.

2.2.2. 內部液攪拌과 對稱的인 位置에서의 攪拌

外部液攪拌으로 생기는 透膜外面上的 壓力勾配가 內部液攪拌에 依하여 透膜內面上에 생긴 壓力勾配에 對稱的일 때 비로소 膜을 中心한 內外部壓力은 서로 相殺되어 透析은 均一하게 進行되고 透析係數의 참값을 얻을 수 있다.

이 實驗에서는 透析筒을 水槽의 中心에 位置시키고 透膜中心 밑에서 內部것과 同心으로 攪拌器를 回轉하여 外部液을 攪拌할 수 있도록 하기 위하여 Fig. 9와 같이 水槽의 底面中心에 구멍을 만들고 이곳을 통하여 外部液攪拌器를 設置하고 攪拌軸을 풀리 및 고무벨트에 依하여 可變速度回轉裝置로 回轉시켰다. 外部液의 漏泄防止는 고무마개 및 oil seal로 하였다. 나비 6 mm 지름 85 mm의 直交垂直날개로 攪拌한 結果는 Fig. 9와 같으며, 여기서는 透膜周圍에 弱한 加壓部分이 나타날뿐 透膜의 거의 全面에 減壓이 形成됨을 알 수 있다. 그리고 이와 같은 條件下에서는 外液의 回轉數를 40回以下로 擇하지 않는 限 透析係數의 참값으로 부터의 偏差는 더욱 커질것이 豫想된다.

2.2.3. 外部(溶媒)液 攪拌裝置의 設計 및 製作

Fig. 1 및 6의 透膜內部液攪拌에 依한 壓力分布實驗과 透膜外部液攪拌에 依한 Fig. 7, 8 및 9

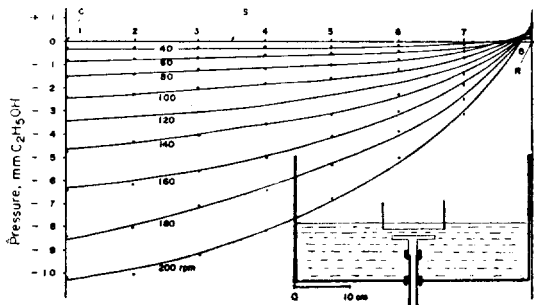


Fig. 9. Hydraulic pressure distribution on the outer surface of the membrane.

Outer solution is agitated centrally underneath the membrane with 85 mm dia. normal-crossed impeller.

C: center of membrane, S: surface level of liquid, R: rim of membrane

의 實驗結果를 綜合하여 보면 現在까지 使用되어 온 方攪拌法 및 攪拌回轉子의 形態로는 透膜內外液에 對稱的 壓力分布를 形成시킬 수 없음을 알 수 있다. 따라서 다음에는 攪拌날개를 비틀어 流體의 膜面을 向하여 流動하는 量을 增加시키고, Fig. 10 과 같은 guide vane 을 回轉子바로 밑에 固定시켜 流體가 攪拌날개의 반지름 方向으로 流動하는 量을 줄이고, 한편 攪拌날개의 반지름 끝部分인 guide vane 둘레에 圓筒을 의우고 固定하여 流體를 筒壁에 衝突케 함으로써 透膜面中心部分의 減壓을 줄이고 透膜周圍部分에 加壓을 늘릴 수 있었다.

外部液攪拌器의 設計는 Fig. 10 과 같다. 여기서 攪拌날개 4 個는 水平에서 30 度만큼 비틀었으며 guide vane 은 그 中心에 oil seal 을 熔接하여 이 部分에서 그의 支持管 S_C 에 소켓트 로 붙였다 메었다 할 수 있게 하였다. 圓筒 S 는 guide vane 外廓에 熔接固定시켰으며 攪拌軸과 oil seal 의 接面에서 外部液의 漏泄을 防止했다. 攪拌器의 높이 調節은 guide vane 의 支持管의 길이 를 고무마개에서 調節하여 할 수 있게 하였고 攪拌軸은 그의 支持部分 S_A 에서 클램프로 固定 된다. 모든 材質은 스테인레스鋼을 使用하였고, guide vane 은 0.25 mm 두께, 回轉子 및 圓筒은 0.8 mm 두께 板이었으며 銀 또는 鉛 땀을 하여 製作하였다. 透膜에서 圓筒斷面을 8 mm 띄우

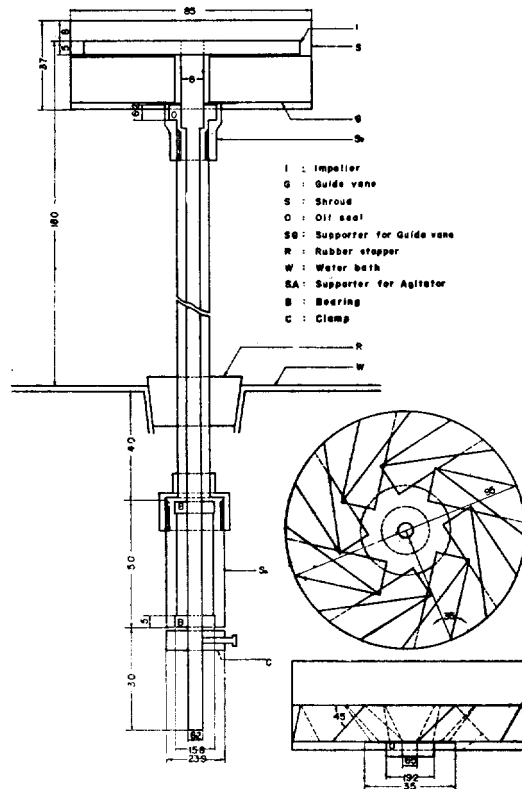


Fig. 10. Apparatus for outer solution agitation underneath the membrane centrally, and guide vane.

고 (攪拌날개 까지 16 mm) 攪拌하여 透膜外面中心에서 周圍로 向한 半지름線上에 形成分布된 壓力勾配를 앞서와 같은 方法으로 調査한 結果는 Fig. 11 과 같다.

Fig. 11 은 Fig. 6 과 거의 對稱的인 壓力勾配를 形成하기 때문에 各各의 주어진 條件下에서 例컨대 內外部液攪拌速度를 20 : 40, 40 : 60 으로 할때 膜孔內의 透析은 比較的 均一하게 일어날 수 있어 이와같은 方法으로 얻은 透析係數는 Brintzinger-Jander 法보다는 참값에 接近된 값을 나타낼 것으로 思料된다.

2.3. 攪拌速度가 透析係數에 미치는 影響

前節에서 본바와 같이 Fig. 6 및 Fig. 11 의 條件으로 內外部液攪拌速度를 透膜內外面壓力勾配가 完全對稱이 되도록 調節할 경우 透析은 均一하게 일어날 것으로 豫想된다. 그러나 內外攪拌

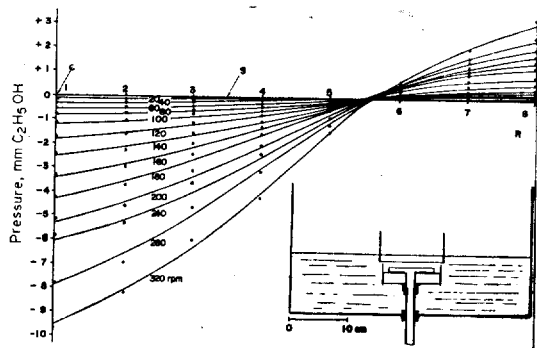


Fig. 11 Hydraulic pressure distribution on the outer surface of the membrane.

Outer solution is agitated centrally underneath the membrane with 85 mm dia., normal-crossed and 30°-twisted impeller, guide vane and shroud.

C: center of membrane, S: surface level of liquid, R: rim of membrane

속도가 매우 느리거나 比較的 빠른 狀態에서 內外壓力勾配의 對稱現象이 透析係數에 미치는 影響을 알아 보고자 다음의 實驗을 行하였다. 卽 內部液攪拌速度를 20 rpm 에서 10 rpm 間隔으로 200 rpm 까지, 그리고 260 rpm 까지는 20 rpm 間隔으로 變化시키고 各 內速의 1.56 倍 (內部攪拌으로 形成되는 壓力勾配와 같은 크기의 壓力勾配를 透膜外面上에 形成시키는데 必要한 外部攪拌速度와 內部攪拌速度의 比의 算術平均值)에 該當하는 速度로 外部液을 攪拌하여 透析實驗을 하여 보았다. 透析液으로는 1.0 M NaNO_3 를 溶媒로 한 0.1 M KCl 溶液 70.85 ml (比表面積 $F=1$ 이 되는 부피)를 썼으며, 溶媒液으로는 1.0 M NaNO_3 14 l 를 썼다. 透膜으로는 平均膜孔이 $0.1 \mu\text{m}$ 인 MF-Millipore VC²⁰ (mixed esters of cellulose, porosity 74 %, thickness $0.13 \pm 0.01 \text{ mm}$)가 使用되었다. KCl 은 E. Merck 의 G. R. 級을 썼으며 NaNO_3 는 98 % 純度の 것을 蒸溜 및 이온交換體로 精製한 물로 Cl^- 이온이 檢出되지 않을 때까지 再結晶을 通하여 精製하여 使用하였다.

Cl^- 이온 定量은 電位差測定에 依하여 進行하였다. 여기서 指示電極으로는 Beckmann silver electrode 39261 에 AgCl 을 陽極被覆하여 使用하

였고 電位差測定器로는 Beckmann Expandomatic SS-2 pH meter 가 쓰였다. 電位の 變化는 記錄計로 追跡하였는데 記錄計는 Hewlett Packard, 7101 BM Strip Chart Recorder Model 17500 A 였고 5 mv span 에서 抵抗을 써서 電位 120 mv 를 240 mm writing width scale 로 調節하였다. 抵抗으로는 General Radio, Decade Resistor 1432-M (tolerance $\pm 0.5 \%$) 이 쓰였다.

透析裝置 및 實驗條件은 本研究 第1報¹와 같으나 外部液攪拌裝置 등은 本研究 第2報에서 改良 및 開發하여 補完한것에 따랐다. 한편 內外部液의 同一水平面調節에 있어서 透析筒內부의 液面指示를 흑크레이지로 觀察하기가 不便하며 正確性を 期하기도 쉽지 않으므로 이를 解決하기 위하여 本研究에서는 內部液水準을 위한 흑크대身 尖端을 銳利하게 바늘模樣으로 같은 白金線을 水準調節機¹에 絶緣하여 垂直으로 세워 固定시켰으며, 外部液을 위한 흑크도 絶緣固定하여 이들이 兩端子를 이루게하고 이들을 리레이의 檢出端子에 連結하여 같은 水平面의 높이가 되도록 調節¹한뒤에 白金線바늘이 두경의 구멍을 通하여 透析筒안으로 들어가게끔 改良하였다. 透析始作前에는 透膜面을 폴리에틸렌필름으로 덮어서 外部液과의 接觸을 막은다음 內外部液의 水準을 調節하게 되므로 內外部液은 電氣적으로 絶緣된다. 그러므로 가는 白金線을 ㄷ字形으로 만들어 이것으로 筒두경의 구멍을 通하여 內外部液을 短絡시켰으며 檢出端子間에 $5 \mu\text{A}$ 의 微量電流만이 흐를 수 있도록 製作된 高感度の 리레이를 利用하므로써 0.02 mm 示差範圍로 內外部液을 同一水平面으로 迅速調節 할 수 있었다. 그리고 透析筒의 透膜은 그 接面이 空氣와 接觸할때 생길수 있는 部分的 乾燥現象을 막기 위하여 透析溫度로 調溫維持된 透析液으로 膜孔을 置換하고 平衡시키기 위하여 同一液에 담겨진 狀態에서 透析 直前に 꺼내어 第1報에서와 같은方法¹으로 透析을 위하여 準備하였다.

指示電極과 比較電極은 攪拌에 依한 液間電位の 變化를 相對적으로 一定하게 維持하기 위하여 透析筒두경에 對角線位置로 구멍을 뚫고 이곳을 通하여 攪拌날개에 닿지않도록 透析液에 挿入하

였다. 以上の 實驗條件을 維持하면서 먼저 標準濃度の 透析液으로 Cl^- (KCl)-이온 濃도와 電位間的 檢定線을 여러 標準濃도와 攪拌狀態에서 實驗하여 作成하였다.

한편 透析實驗은 1時間을 하여 正刻이된 瞬間의 電位를 읽고 이 값으로부터 Nernst 式²¹ 과 透膜式 $C_t = C_0 \cdot e^{-\lambda t}$ 에 依하여 透析係數인 λ ($cm^2 \cdot sec^{-1}$)의 값을 計算하였는데 그 結果는 Fig. 12와 같다. 이 그림에 依하면 λ 는 40 回轉서 부터 그 增加勾配가 漸次鈍化하기 始作하여 150 回轉부터는 上昇率이 매우 느리다. 이와같은 現象은 內部攪拌速度가 40 回轉 未滿일 경우에는 內外部液攪拌이 透膜面表面에 形成되는 液膜抵抗 除去에 比例의으로 作用하고 40 回轉以上에서는 液壓으로 因한 膜孔擴張 乃至 變形(歪形)을 招來하여 처음과는 다른 非正常的인 透析이 進行되

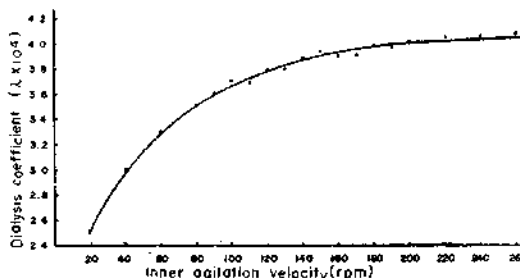


Fig. 12. Relation between the agitation velocity and the dialysing velocity.

는 것으로 解析된다.

2.4. 透析係數의 再現性

透析實驗時 透膜을 中心한 內外部液의 壓力對稱性은 前節에서 나타남과 같이 內部 回轉速度 20 및 40 rpm 에 대하여 外部 回轉速度 40 및 60

Table 1. Determination of dialysis coefficient with three treatments of three variates each.

Agitation velocity : Inner side 20rpm, outer side 40rpm with guide vane and shroud
 Membrane : MF-Millipore VC
 Duration of dialysis : 1.5 hrs.

Treatment		
I	II	III
2.9668×10^{-4}	2.8185×10^{-4}	3.0039×10^{-4}
3.0039×10^{-4}	2.8741×10^{-4}	2.9112×10^{-4}
3.0410×10^{-4}	2.7258×10^{-4}	3.0225×10^{-4}

Test for homogeneity of dialysis coefficient

Class	d. f.	Sum of squares	Mean of squares (S^2)	$\log S^2$	$(n_i - 1) \log S_i^2$	$1/n_i - 1$
1	2	27.528×10^{-12}	13.764×10^{-12}	1.139-12	2.278-24	0.5
2	2	112.259×10^{-12}	56.130×10^{-12}	1.749-12	3.498-24	0.5
3	2	71.090×10^{-12}	35.545×10^{-12}	1.550-12	3.100-24	0.5
Total	6	210.877×10^{-12}			8.876-72	1.5
Pooling		$\bar{S}^2 = 35.146 \times 10^{-12}$	$\log \bar{S}^2 = 1.545 - 12$	$f \cdot \log \bar{S}^2 = 9.270 - 72$		

Analysis of variance for dialysis coefficient

Source of variation	Sum of squares	d. f.	Mean of squares	F	$F_{\alpha, 0.05}^2$
Treatment	6.967×10^{-10}	2	3.484×10^{-10}	9.90*	5.14
Error	2.109×10^{-10}	6	0.352×10^{-10}		
Total	9.076×10^{-10}	8			

Table 2. Determination of dialysis coefficient with three treatments of three variates each.

Agitation velocity ; inner side 40rpm, outer side 60rpm with guide vane and shroud
 Membrane : MF-Millipore VC
 Duration of dialysis : 1.5 hrs.

Treatment		
I	II	III
3.4675×10^{-4}	3.4675×10^{-4}	3.4675×10^{-4}
3.4675×10^{-4}	3.4675×10^{-4}	3.4675×10^{-4}
3.4675×10^{-4}	3.4860×10^{-4}	3.4860×10^{-4}

Test for homogeneity of dialysis coefficient

Class	d. f.	Sum of squares	Mean of squares (S^2)	$\log S^2$	$(n_i - 1) \log S_i^2$	$1/n_i - 1$
1	2	0	0	0	0	0.5
2	2	228.170×10^{-14}	114.085×10^{-14}	2.057-14	4.114-28	0.5
3	2	228.170×10^{-14}	114.085×10^{-14}	2.057-14	4.114-28	0.5
Total	6	456.340×10^{-14}			8.228-56	1.5
Pooling		$S^2 = 114.085 \times 10^{-14}$	$\log S^2 = 2.057 - 14$		$f \cdot \log S^2 = 8.228 - 56$	

Analysis of variance for dialysis coefficient

Source of variation	Sum of squares	d. f.	Mean of squares	F	$F_{\alpha, 0.05}^2$
Treatment	0.761×10^{-12}	2	0.381×10^{-12}	0.50	5.14
Error	4.563×10^{-12}	6	0.761×10^{-12}		
Total	5.324×10^{-12}	8			

rpm에서 찾아 볼 수 있다. 따라서 이와같은 條件下에서 透析係數의 再現性을 찾아 보기 위해서는 最小標本抽出回數를 3회로하고 日字와 사람을 달리하는 施行處理도 3으로 計劃하는 한편 餘他の 實驗方法 및 條件은 前節에 準하여 行하였는데 여기서 얻은 結果는 Table 1 및 Table 2와 같다.

Table 1의 實驗値로부터 Bartlett의 χ^2 -檢定法²³⁻²⁵으로 計算한 값은 $\chi^2 = 0.74$ 이며,

$\chi_{0.05}^2 = 5.99$ 로서 處理別 透析係數의 分散의 不均齊性은 有意의이 아님을 알 수 있다. 그러나 處理別 透析係數의 平均의 差의 有意性을 檢定할 때 透析係數의 1群과 2群 또는 2群과 3群 사이는 有意의이고, 다만 1群과 3群사이만이 非有意의으로 나타나고 있다. 그러나 Table 2의 實驗値로 부터 計算한 값은

$\chi^2 = 0.00$ 이며, $\chi_{0.05}^2 = 5.99$ 로서 處理別 分散의

不均齊性은 亦是 非有意의으로 나타났고 F-檢定의 結果로 보아 處理에 따른 各群사이의 透析係數間에 差가 있다고 할 수 없다.

따라서 透析係數의 再現性을 考慮한다면 guide vane을 使用한 內速 40 rpm 外速 60 rpm의 攪拌速度가 가장 좋은 結果를 나타냄을 알 수 있다.

3. 結 論

1. 第1報에서 內外液의 同一水平面調節을 위하여 使用하였던 흑크게이지에 高感度의 리레이를 利用함으로써 더욱 精密迅速하게 內外部液面의 높이를 調節할 수 있었다.

2. 內外部液을 攪拌할 때 透膜의 中心部에서부터 形成되는 壓力勾配를 調査하여 內外部液壓力을 均衡시킬 수 있는 裝置를 새로 開發하였다. 그 結果 從前의 Brintzinger-Jander 法에 依한 透

析法은 内外部液의 壓力差때문에 濃度勾配가 생겨 透析이 제대로 일어날 수 없으므로 Fick의 法則이 適用될 수 없음을 알 수 있다.

3. Guide vane을 使用하였을 경우 内外部液의 攪拌速度는 40, 60 rpm이 適合하다.

이 結論은 統計處理에 依한 透析係數의 再現性檢定에서 얻어졌다.

感 謝

本研究는 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. Y. K. Shin, J. Rhee, *J. Korean Chem. Soc.*, **16**, 314(1972).
2. H. Brintzinger, *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **196**, 41 (1931).
3. H. Brintzinger, *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **232**, 419 (1937).
4. G. Jander, H. Spandau, *Z. physik. Chem.* **A185**, 331 (1939).
5. H. Brintzinger et al., *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **168**, 145(1927); **168**, 150(1927); **172**, 426(1928); **184**, 97(1929); **196**, 33(1931); **222**, 312, 317(1935); **223**, 253(1935); **224**, 97, 325(1935); **225**, 221(1935); **228**, 77(1936); **231**, 337(1937); **232**, 415(1937); **256**, 89(1948).
6. G. Jander, H. Spandau, *Z. physik. Chem.*, **A 185**, 325(1939); **187**, 13, 149(1940); **A188**, 65(1941); **A190**, 195(1941); *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **249**, 65(1942).
7. W. Hacker, H. Rechmann, *Z. Elektrochem.*, **55**, 307(1951).
8. E. Canals, R. Marignan, L. Bardet, *Trav. Soc. pharm. Montpellier*, **14**, 52(1954).
9. E. Cannals, R. Marignan, L. Bardet, *Ann. pharm. franc.*, **13**, 645 (1955).
10. E. Canals, L. Bardet, R. Marignan, *Trav. Soc. pharm. Montpellier*, **15**, 119(1955).
11. R. Marignan, *Publ. Sci. ettech. ministere air (France)*, *N. T.*, **59**, 33 (1955).
12. Barbara Frank, *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Lublin-Polonia, Sect. AA*, **11**, 47(1956).
13. V. I. Spitsyn, G. N. Pirogova, *Zhur. Neorg. Khim.*, **2**, 15(1959).
14. V. I. Spitsyn, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* **55(27)**, 15(1959).
15. A. K. Babko, G. I. Gridchina, *Doporidi Akad. Nauk Ukr. RSR*, 921(1962).
16. R. F. Broman, R. C. Bowers, *Analytical Chemistry*, **38(11)**, 1512 (1966).
17. G. Jander, H. Spandau, *Z. physik. Chem.*, **A185**, 340(1939).
18. K. E. Stumpf, *Z. Elektrochem.*, **51**, 1(1945).
19. MF-Millipore Filter, *Catalog MC/1*(1970), Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts, 01730.
20. C. W. Carr, "Physical Methods in Chemical Analysis", vol. 4 pp. 10~11, Academic Press, New York, 1961.
21. I. M. Kolthoff et al., "Quantitative Chemical Analysis", 4th ed., pp. 164~171 Macmillan Co., London, 1969.
22. H. Brintzinger, *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **168**, 145(1927); *ibid.*, **168**, 150 (1927).
23. A. Hald, "Statistical Theory with Engineering Applications", pp. 290~299, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952.
24. R. G. D. Steel, J. H. Torrie, "Principles and Procedures of Statistics with special Reference to the biological Science", pp. 347~349, Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New York, 1960.
25. C. A. Bennett, N. L. Franklin, "Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry", pp. 319~327, John Wiley & Sons Inc., London, 1954.