

## 透析法에 의한 이온량 및 분자량의 결정에 관한 연구(第三報).

### 外部液量 및 透析溫度가 透析에 미치는 影響

申 允 卿 · 李 銓\*

서울대학교 工科大學 化學工學科. \*仁荷대학교 工科大學 窯業工學科

(1973. 10. 23 接受)

## A Study on the Determination of Ionic and Molecular Weight of Dissolved Substance by Dialysis Method (III). Effects of the Outer Solution Volume and the Dialyzing Temperature 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 Oct. 23, 1974)

**要 約.** 透析係數가 常數로 나타날 수 있는 條件究明으로서 透析質의 種類에 따르는 外部內의 蓄積限界量을 究明하였고, 한편 透析係數와 透析溫度사이의 相關關係를 아울러 究明하였다.

**Abstract.** In a series of investigation of dialysis conditions at which the dialysis coefficient can be expressed as a constant, accumulation limits of the diffusing particles in the outer solution where the accumulation effect to the dialysis may be negligible were studied for various volume size of the outer solution.

Dependence of the dialysis coefficient on the dialyzing temperature was also studied.

### 1. 緒 論

透析에 對한 H. Brintzinger<sup>1</sup>의 實驗式은 다음과 같다.

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

여기서  $C_o$ 와  $C_t$ 는 透析質의 透析初 濃度 및 透析時間  $t$ 에서의 濃度이며  $\lambda$ 는 條件常數인 透析係數이다.

이 式은 그後 Stumpf<sup>2</sup>에 依하여 Fick의 第一

法則으로부터 理論적으로도 誘導되고 있으며 그 내용은 다음 式과 같다.

$$C_t = C_o \left[ \frac{V_a}{V_a + V_i} \cdot \exp\left(-D \cdot \frac{a}{d}\right) \cdot \frac{Q(V_a + V_i)}{V_a \cdot V_i} \cdot t - \frac{V_i}{V_a + V_i} \right] \quad (2)$$

여기서  $V_a$ ,  $V_i$ 는 外部液 및 內部液의 부피,  $D$ 는 自由擴散係數이며  $d$ ,  $a$  및  $Q$ 는 各各 透析膜의 두께, 有效面積 및 總面積이다.

그런데 實際 透析을 하는데 있어서는 內部液의

부피( $V_i$ )에 비하여 外部液의 부피( $V_a$ )가 적어도 100배 이상 크게하기 때문에  $V_i$ 는  $V_a$ 에 대하여 無視될 수 있어 (2)式은 다음과 같이 簡素化된다.

$$C_i = C_0 \cdot \exp\left(-D \cdot \frac{a}{d} \cdot \frac{Q}{V_i} \cdot t\right) \quad (3)$$

한편 實驗條件으로서  $Q/V_i=1$  ( $Q$ 는 透析膜의 總面積)이 되도록 擇하면, (1)式과 (3)式은 같아지며 結局 透析係數와 擴散係數사이에는 다음 關係가 成立한다.

$$\lambda = D \cdot \frac{a}{d}$$

Dvorkin<sup>3</sup>이 單一非電解質에 關하여 適切한 boundary condition에서 Fick의 第二法則으로부터의 解에서 얻은 透析의 正確한 關係式도 또한 이 式이 (1) 및 (3)式과 原則적으로 同一함을 보여 주고 있다.

이와 같이 (2)式이 (1)과 같아 지기 爲하여서는  $V_a \gg V_i$ <sup>4,5</sup>이어야 하는데, 이것은 外部液內에 透析質이 蓄積되어 正常透析이 妨害되는것을 防止하기 爲해서이다. 從前부터 使用되어온 液量比는  $V_i$ 에 비하여  $V_a$ 가 大體로 130~260배에 達하고 있으나<sup>6-12</sup> 透析係數와 外部液量사이의 相關關係는 아직 究明되어 있지를 않다.

한편 透析係數와 透析溫度의 相關關係亦是 不分明하므로<sup>13-15</sup> 本 研究에서는 第二報<sup>16</sup>에 이어 이와 같은 諸般問題點을 究明하는데 努力하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1. 試 藥

蒸溜水는 이온交換體 純水製造裝置를 써서 比抵抗  $5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$  以上の 것만을 擇하여 使用하였다. 支持電解質로 쓰인  $\text{NaNO}_3$ 는 98% 純度の 것을  $\text{Cl}^-$ 이온이 檢出되지 않을 때까지 屢次의 再結晶으로 精製한 것이며 한편  $\text{KCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ 는 E. Merck의 G. R. 級을 使用하였다.

### 2.2. 透析膜

透析膜으로는 MF-Millipore Filter<sup>17</sup> VS, VC 및 HA를 썼으며 이들의 平均膜孔은 各各  $0.25 \times 10^{-5} \text{cm}$ ,  $1.0 \times 10^{-5} \text{cm}$  및  $4.5 \times 10^{-5} \text{cm}$ 이다.

### 2.3. 透析裝置

透析裝置 및 實驗方法은 本 研究<sup>16,18</sup>에서 補充

改良 및 開發된 裝置 및 그 操作法에 따랐다.

### 2.4. 定 量

$\text{Cl}^-$ 이온 및  $\text{H}^+$ 이온의 繼續的인 濃度變化의 追跡은 電位差測定法<sup>19</sup>에 依하였으며, potentiometer로는 Beckman Expandomatic SS-2 pH meter를 그리고 記錄計로는 Hewlett Packard, 7101 BM Strip Chart Recorder Model 17500A를 使用하였다.

## 3. 實驗結果 및 考察

### 3.1. 外部液量이 透析에 미치는 影響

從前의 學者들은 外部液量을 內部液의 部피의 130배에서 260배에 該當하는 量으로 使用했으나, 透析에 使用된 外部液量이 透析에 미치는 影響을 檢討하기 爲하여 本 研究에서는 100倍量에서 350倍量까지의 外部液量을 50倍씩의 差로 增加시켜가며 透析하여 보았다. 여기서 外部液으로는 1.0 M  $\text{NaNO}_3$  溶液을 썼으며, 1.0 M  $\text{NaNO}_3$ 를 溶媒로 한 0.1 M  $\text{KCl}$  및 0.1 M  $\text{HClO}_4$  溶液을 VS와 VC膜을 透析膜으로 하여 透析시켰다. 內部液의 部피는 比表面積이 1이 되는 70.85 ml, 內外部液의 攪拌速度는 各各 40, 60 rpm, 그리고 實驗溫度는 25 °C이었다. 透析時間에 따른  $\text{Cl}^-$ 이온 및  $\text{H}^+$ 이온의 濃度變化는 各各의 指示電極과 甘汞比較電極으로 繼續的으로 追跡하여 記錄하였고 透析時間의 經過에 따라 電位가 直線的인 變化에서 벗어남이 確認될 때까지 透析을 進行시켰다.

電位線이 直線을 維持하는 끝點에서 時間과 電位를 읽고, 이 값과 미리 作成한 檢定線에서 얻은 標準電位值로 부터 Nernst式과 透析式인 (1)式에 依하여  $\text{Cl}^-$ ( $\text{KCl}$ )이온 및  $\text{H}^+$ ( $\text{HClO}_4$ )이온의 透析係數를 求하였다. 얻어진 結果는 Table 1 및 2 와 같으며, Table 1 및 2의 第2,6列에서 보는 바와 같이 溶媒인 外部液의 部피가 增加하여도 同一한 透析膜에 依하여 同一한 實驗條件下에서 求해지는 透析係數는 거의 一定하게 나타났다. 外部液의 部피가 增加됨에 따라 透析式을 滿足시키는 條件下에서의 透析時間이 Table 1 및 2의 第2,3列에서 보는 바와 같이 길어진다. 外部液量이 100배에서 350배로 增加됨에 따라 透析式을 滿足시키면서 透析된 透析質의 量

Table 1. Effects of the outer solution volume on the dialysis.  
Dialyzing solution: 0.1 M KCl in 1.0 M NaNO<sub>3</sub>, Outer solution: 1.0 M NaNO<sub>3</sub>,

Dialysis membrane	Volume of outer solution (times of inner soln. vol.)	Limitation of dialysis duration (min.)	(1)		$k_{Cl^-}$ (cm <sup>2</sup> , sec <sup>-1</sup> )	(2)	
			$C_t$ (mole/l)	Percentage, dialyzed (%)		Outer soln. conc. at the end of dialysis (mole/l)	$\frac{(2)}{(1)} \times 100$ (%)
VS	100	100	$1.743 \times 10^{-2}$	82.57	$2.912 \times 10^{-4}$	$8.257 \times 10^{-4}$	4.74
	150	122	$1.244 \times 10^{-2}$	87.56	$2.848 \times 10^{-4}$	$5.837 \times 10^{-4}$	4.69
	200	156	$0.700 \times 10^{-2}$	93.00	$2.842 \times 10^{-4}$	$4.650 \times 10^{-4}$	6.65
	250	162	$0.585 \times 10^{-2}$	94.15	$2.921 \times 10^{-4}$	$3.766 \times 10^{-4}$	6.44
	300	172	$0.503 \times 10^{-2}$	94.97	$2.897 \times 10^{-4}$	$3.166 \times 10^{-4}$	6.29
	350	176	$0.464 \times 10^{-2}$	95.36	$2.908 \times 10^{-4}$	$2.725 \times 10^{-4}$	5.87
VC	100	92	$1.548 \times 10^{-2}$	84.52	$3.381 \times 10^{-4}$	$8.452 \times 10^{-4}$	5.46
	150	96	$1.517 \times 10^{-2}$	84.83	$3.274 \times 10^{-4}$	$5.655 \times 10^{-4}$	3.73
	200	122	$0.820 \times 10^{-2}$	91.80	$3.417 \times 10^{-4}$	$4.590 \times 10^{-4}$	5.60
	250	132	$0.634 \times 10^{-2}$	93.66	$3.484 \times 10^{-4}$	$3.747 \times 10^{-4}$	5.91
	300	148	$0.483 \times 10^{-2}$	95.17	$3.413 \times 10^{-4}$	$3.172 \times 10^{-4}$	6.56
	350	156	$0.380 \times 10^{-2}$	96.20	$3.497 \times 10^{-4}$	$2.749 \times 10^{-4}$	7.24

Table 2. Effects of the outer solution volume on the dialysis.  
Dialyzing solution: 0.1 M HClO<sub>4</sub> in 1.0 M NaNO<sub>3</sub>, Outer solution: 1.0 M NaNO<sub>3</sub>,

Dialysis membrane	Volume of outer solution (times of inner soln. vol.)	Limitation of dialysis duration (min.)	(1)		$k_{H^+}$ (cm <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup> )	(2)	
			$C_t$ (mole/l)	Percentage, dialyzed (%)		Outer soln. conc. at the end of dialysis (mole/l)	$\frac{(2)}{(1)} \times 100$ (%)
VS	100	42	$0.890 \times 10^{-2}$	91.10	$9.604 \times 10^{-4}$	$9.111 \times 10^{-4}$	10.24
	150	46	$0.549 \times 10^{-2}$	94.51	$10.518 \times 10^{-4}$	$6.301 \times 10^{-4}$	11.48
	200	50	$0.511 \times 10^{-2}$	94.89	$9.916 \times 10^{-4}$	$4.745 \times 10^{-4}$	9.29
	250	56	$0.362 \times 10^{-2}$	96.38	$9.881 \times 10^{-4}$	$3.855 \times 10^{-4}$	10.66
	300	60	$0.245 \times 10^{-2}$	97.55	$10.310 \times 10^{-4}$	$3.252 \times 10^{-4}$	13.30
	350	70	$0.170 \times 10^{-2}$	98.30	$9.698 \times 10^{-4}$	$2.808 \times 10^{-4}$	16.49
VC	100	34	$1.010 \times 10^{-2}$	89.90	$10.811 \times 10^{-4}$	$8.990 \times 10^{-4}$	8.90
	150	34	$1.006 \times 10^{-2}$	89.94	$11.005 \times 10^{-4}$	$5.996 \times 10^{-4}$	5.96
	200	44	$0.563 \times 10^{-2}$	84.37	$10.904 \times 10^{-4}$	$4.719 \times 10^{-4}$	8.39
	250	46	$0.454 \times 10^{-2}$	85.36	$11.126 \times 10^{-4}$	$3.814 \times 10^{-4}$	8.22
	300	54	$0.307 \times 10^{-2}$	96.93	$10.750 \times 10^{-4}$	$3.231 \times 10^{-4}$	10.51
	350	56	$0.269 \times 10^{-2}$	97.31	$10.763 \times 10^{-4}$	$2.780 \times 10^{-4}$	10.33

은 Table 1 및 2의 第4, 5列에서 보는 바와 같이 0.1 M KCl의 境遇 VS膜에서 82~95%, VC膜에서 84~96%이며 0.1 M HClO<sub>4</sub>의 境遇 VS膜에서 91~98%, VC膜에서 90~97%이며 透析膜의 種類에는 거의 關係가 없고 透析質에 따라 差異를 보이고 있다. 一般적으로 外部液量이 100 배인 境遇에도 透析質의 80% 以上이 透析

될 때까지 透析質蓄積의 影響이 無視될 수 있어 透析式을 滿足시킬 수 있다. 그러나 外部液量이 增加될수록 透析質의 거의 全量이 透析되더라도 透析은 滿足시켜진다. 그리고 Cl<sup>-</sup> 이온과 같이 比較的 느리게 透析의 進行되는 粒子에서는 VS膜의 境遇 100 배의 外部液量에서 100 分 程度로 그리고 350 배로 外部液量을 增加시킴에 따라 170

分 程度까지 透析할 수 있고, 같은 條件下에서 VC膜을 쓸 境遇에는 膜孔이 크기 때문에 100 倍의 外部液量에서 90分 程度로 그리고 350 倍로 外部液量을 增加시킴에 따라 150分 程度까지 透析함의 율을 보여 주고 있다.

또한 H<sup>+</sup>이온과 같이 透析이 빨리 進行되는 粒子에서는 VS膜의 境遇 100 倍의 外部液量에서 40分 程度로 그리고 350 倍로 外部液量을 增加시킴에 따라 70分 程度까지 透析할 수 있고, 같은 條件下에서 VC膜을 쓸 境遇에는 亦是 膜孔의 影響을 받아 100 倍의 外部液量에서 30分 程度로 그리고 350 倍로 外部液量을 增加시킴에 따라 50分 程度까지 透析함의 妥當함을 보여 주고 있다.

Table 1 및 2의 第8列에서 보는 바와 같이 外部液에서의 透析質蓄積이 透析에 미치는 影響이 無視될 수 있는 透析質의 濃도는, 0.1 M KCl의 境遇에는 平均 5% 前後이며 0.1 M HClO<sub>4</sub>의 境遇에는 10% 範圍로서 透析質에 따라 相異함을 알 수 있다. 한편 이들 네가지 實驗結果를 綜合하여 보면 透析膜孔의 크기는 透析質蓄積에 別 影響을 미치지 않는 것으로 보인다. 即 透析係數는 外部液量의 影響을 받지 않으며 外部液量의 增加된 條件下에서는 透析式이 더욱 잘 滿足시켜 진다. 그리고 透析되는 粒子의 粒子量, 透析膜의 膜孔 및 外部液量에 따라 透析式을 滿足시키는 透析時間이 相異하므로 透析實驗에 있어서 透析되는 物質, 透析膜 및 外部液量에 따라 透析時間에 留意하지 않으면 아니된다.

### 3.2. 透析溫度가 透析에 미치는 影響

本 透析法에 의한 透析係數의 溫度依存性を 檢討하기 爲하여 15 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C의 各 溫度에서 透析實驗을 하여 얻은 結果는 Table 3과 같다.

여기서 透析液으로는 1.0 M NaNO<sub>3</sub>를 溶媒로 한 0.1 M KCl 및 0.1 M HClO<sub>4</sub> 溶液을 썼으며 外部液으로는 1.0 M NaNO<sub>3</sub> 溶液을 썼다. 內部 및 外部溶液의 攪拌速度는 各各 40, 60 rpm이고, 內部液의 부피는 比表面積이 1이 되는 70.85ml 이었으며 外部液量은 內部液의 부피의 200 倍를 썼다. 透析膜은 그 膜孔이 1.0×10<sup>-5</sup> cm인 VC, VC보다 膜孔이 4.5 倍 큰 HA, 그리고 VC 膜孔의 1/4의 膜孔을 갖는 VS의 3種을 使用하였다. 透析時間은 透析膜과 透析溫度에 따라 同一하지는 않으나 Cl<sup>-</sup>(KCl)의 境遇에는 120分에서 80分 程度였으며 H<sup>+</sup>(HClO<sub>4</sub>)의 境遇에는 40分에서 28分 程度였다. 透析係數는 3.1. 에서와 같은 方法으로 各各 求하였다. Table 3에 依하면 透析係數는 透析質과 透析膜에는 相關없이 透析溫度의 上昇에 따라 커지고 있음을 알 수 있다.

Brintzinger는 透析溫度와 透析係數사이에는 다음의 關係가 成立한다고 하였다<sup>15</sup>.

$$\lambda_{T'} = \lambda_T (1 + \alpha(T' - T))$$

그러나 本 研究의 結果인 Table 3에서 絕對溫度의 逆數(1/T)에 對하여 透析係數의 對數值(log λ)를 對應시킨 結果는 Fig. 1과 같으며 여기서 나타나는 바와 같이 透析係數의 溫度從屬性은

Table 3. Temperature dependence of the dialysis coefficient.

Dialyzing solution	Dialyzing temperature (°C)	Dialysis coefficient (cm <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup> )		
		VS	VC	HA
0.1 M Cl <sup>-</sup> (KCl)	15	2.033×10 <sup>-4</sup>	2.798×10 <sup>-4</sup>	2.956×10 <sup>-4</sup>
	25	2.647×10 <sup>-4</sup>	3.474×10 <sup>-4</sup>	3.858×10 <sup>-4</sup>
	30	2.895×10 <sup>-4</sup>	3.904×10 <sup>-4</sup>	4.351×10 <sup>-4</sup>
	35	3.265×10 <sup>-4</sup>	4.365×10 <sup>-4</sup>	4.905×10 <sup>-4</sup>
0.1 M H <sup>+</sup> (HClO <sub>4</sub> )	15	7.930×10 <sup>-4</sup>	9.179×10 <sup>-4</sup>	10.430×10 <sup>-4</sup>
	25	9.875×10 <sup>-4</sup>	11.036×10 <sup>-4</sup>	13.360×10 <sup>-4</sup>
	30	10.929×10 <sup>-4</sup>	12.172×10 <sup>-4</sup>	14.394×10 <sup>-4</sup>
	35	11.818×10 <sup>-4</sup>	13.393×10 <sup>-4</sup>	15.307×10 <sup>-4</sup>

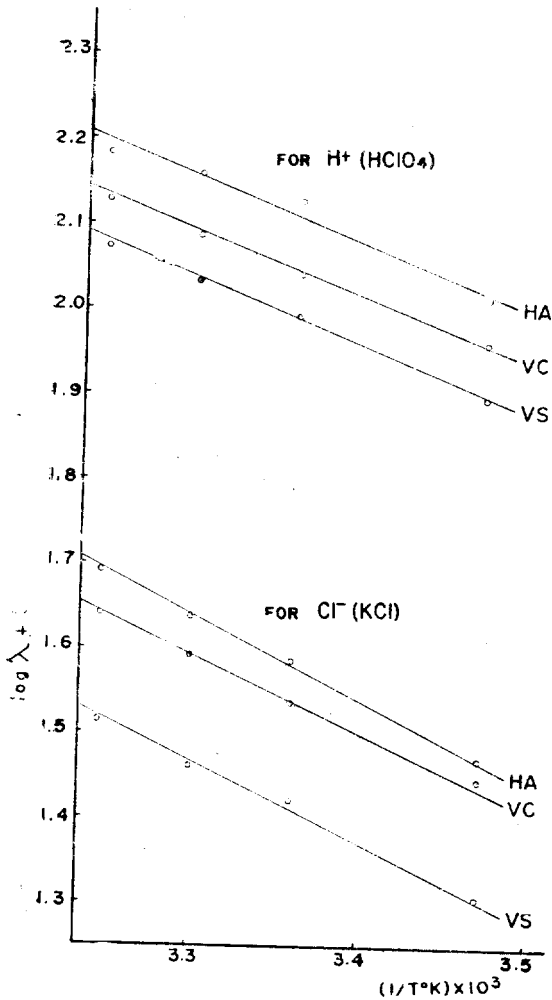


Fig. 1. Temperature dependence of the dialysis coefficient.

Dialyzing solution : 0.1 M KCl and 0.1 M HClO<sub>4</sub> in 1.0 M NaNO<sub>3</sub>

Membrane : MF-Millipore Filter

Solvent : 1.0 M NaNO<sub>3</sub>

Arrhenius式을 따르고 있다.

#### 4. 結 論

透析에 있어서 外部液량을 内部液량의 100 배 이상으로 使用할 때, Cl<sup>-</sup>(KCl)이온은 그 80 % 이상이 그리고 H<sup>+</sup>(HClO<sub>4</sub>)이온은 그 90 % 이상이 透析될때까지 透析式을 滿足시키며 더욱 增加된 外部液량을 使用하면 透析式은 더욱 잘 滿足된다.

透析係數의 溫度從屬性은 自由擴散係數와 同一하게 透析係數의 對數值가 絕對溫度의 逆數와 直線的인 相關關係에 있다.

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 이루어 졌기에 이 에 謝意를 表한다.

#### 引 用 文 獻

1. H. Brintzinger, *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **168**, 145, 150(1927).
2. K.E. Stumpf, *Z. Elektrochem.*, **51**, 1(1945).
3. L.B. Dvorkin, *Zh. Fiz. Khim.*, **35**, 2785(1961).
4. H. Brintzinger, *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **232**, 418(1937).
5. G. Jander und H. Spandau, *Z. Physik, Chem.*, **A 185**, 332(1939).
6. H. Brintzinger und C. Ratanant, *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **222**, 317 (1935).
7. H. Brintzinger, *ibid.*, **232**, 418(1937).
8. H. Brintzinger, *ibid.*, **256**, 90(1948).
9. W. Hacker und H. Rechmann, *Z. Elektrochem.*, **55**, 311(1951).
10. E. Canals, R. Marignan et L. Bardet, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **14**, 55(1954).
11. E. Canals, R. Marignan et L. Bardet, *Ann. Pharm. Franc.*, **13**, 646 (1955).
12. Barbara Frank, *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Lublin-Polonia*, Sect. AA. **11**, 62(1956).
13. H. S. Harned and R. L. Nutall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1460(1949).
14. E. Erdos and Z. Jirú, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **21**, 526(1956).
15. H. Brintzinger und B. Troemer, *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **172**, 426(1928); *ibid.*, **184**, 117(1929).
16. Y. K. Shin and J. Rhee, *J. Korean Chem. Soc.*, **3/17**, 213(1973).
17. MF-Millipore Filter, Catalog MF-67 (1966); Catalog MC/1 (1970), Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts, 01730.
18. J. Rhee, D. Eng. dissertation, Inha University, Incheon, Korea, 1973.
19. H. H. Willard, L. L. Meritt, Jr. and J. A. Dean, "Instrumental Methods of Analysis", 4th ed., 21. D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1966.