

透析法에 의한 이온량 및 분자량의 결정에 관한 연구(第4報).
比表面積 및 透析膜孔이 透析에 미치는 影響

申允卿·李 銓*
金泰千

서울대학교 工科大学 工業化學科 *仁荷대학교 工科大学 窯業工學科

(1976. 3. 22 接受)

A Study on the Determination of Ionic and Molecular Weight
of Dissolved Substance by Dialysis Method(IV).
Effects of Specific Surface Area and Pore Size
of Dialysis Membrane on Dialysis

Yun Kyoung Shin, Jhun Rhee* and Taechun Kim

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

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

(Received March 22, 1976)

要約. 透析係數가 常數로 나타날 수 있는 條件究明의 一環으로서 透析液 單位體積當의 透析膜 面積인 比表面積과 透析膜孔의 크기가 透析에 미치는 影響을 究明하였다. 1회의 透析實驗에서 任意 時間區間마다 任意부피의 透析液試料를 잇따라 採取하는 方法(間歇試料採取法이라 呼稱하기로 함) 은 透析係數를 求하는 方法으로서 採擇할 수 있음과, 또한 透析膜孔이 상당히 크더라도 膜을 통한 擴散係數는 自由擴散係數에 미치지 못함을 밝히었다.

ABSTRACT. The effects of specific surface area and pore size of dialysis membrane on the dialysis were studied.

It was confirmed that the intermittent sampling method(in which any volume of dialyzing solution is sampled intermittently at every moment after any duration of the dialysis experiment) is suitable for the determination of a dialysis coefficient.

It was also confirmed that the diffusion coefficient of a electrolyte through membrane is smaller than the free diffusion coefficient though the pore size of dialysis membrane is extremely large.

1. 緒論

Brintzinger^{1,2}는 透析膜의 面積과 透析係數와 의 關係를 實驗에 의하여 다음과 같이 究明하고 있다. 卽

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

$$C_t = C_0 \cdot e^{-\lambda \cdot F \cdot t} \quad (2)$$

$$\lambda_1 : \lambda_2 = F_1 : F_2 \quad (3)$$

여기서 C_0 , C_t 은 透析初 및 時間 t 에서의 濃度,

$\lambda, \lambda_1, \lambda_2$ 는 透析係數, F, F_1, F_2 는 比表面積(透析膜面積/透析液體積)을 나타낸다. 따라서 比表面積을 單位值로 되는 條件으로하여 透析하였을 경우에 透析係數는 (1)式에 의하여 求하여질 수 있으며, 比表面積이 單位值가 아닌 條件下에서 透析하였을 경우에는 (2)式에 의하여 求하여질 수 있다. Brintzinger³는 透析液의 부피로서 50, 100, 200 ml 를 擇하여 比表面積을 5.0, 2.5, 1.25로 變化시켜 透析함으로써 (3)式과 같이 透析係數가 比表面積에 比例함을 밝힐 수 있었다. 그러나 그가 擇한 比表面積은 前記한 바와 같이 5.0, 2.5, 1.25이었으므로 透析液이 透析筒內에서 차지하는 높이는 각각 2, 4, 8 mm 에 不過하여 이와 같은 透析條件下에서 透析筒內 透析液을 어떻게 效率의으로 攪拌하였는지는 實로 疑問視되는 바이다.

Brintzinger¹, Stumpf⁴ 및 Dvorkin⁵의 研究에서는 透析係數와 自由擴散係數의 사이에 다음의 關係가 成立함을 알 수 있다.

$$D_1 \cdot \frac{W}{l_1} \cdot \frac{F}{V} = D \cdot \frac{a}{d} \cdot \frac{Q}{V_i} = \lambda (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (4)$$

여기서 D_1, W, l_1, F 및 V 는 각각 Dvorkin에 의하여 定義된 膜內擴散係數와 透析膜의 氣孔率, 두께, 面積 및 透析液의 부피를 뜻하며, 한편 둘째 項의 D, a, d, Q 및 V_i 는 각각 Stumpf에 의한 自由擴散係數와 透析膜의 有效面積, 두께, 總面積 및 內部液(透析液)의 부피를 나타낸다.

透析係數 λ 는 有效毛細管內에서 일어나는 膜孔內擴散係數이므로 (4)式에서 보는 바와 같이 膜孔의 數가 많을수록 또 膜孔이 클수록 그리고 膜孔인 毛細管의 길이가 짧을수록, 다시 말해서 膜의 두께가 얇을수록 커야함을 짐작할 수 있다. 그러나 膜孔의 크기가 相異한 여러 膜에 대한 體系的 研究은 아직 發表된 바가 없다.

따라서 本 研究에서는 가장 큰 比表面積에서도 攪拌할 수 있는 條件으로 實驗을 計劃하여 比表面積과 透析係數와의 關係를 再檢討하였다. 그리고 얻어진 結果에서 從來의 많은 時間과 努力 및 藥品을 必要로 하는 回分法을 代替하여 1回의 透析實驗에서 任意時間의 透析區間마다 任意부피의 透析液試料를 잇따라 採取하는 方法(間

歇試料採取法이라 呼稱하기로 함)을 擇함으로써 짧은 時間內에 簡便하게 再現性이 좋은 透析係數의 값을 얻을 수 있는 方法을 追求하였다.

이밖에도 本 研究에서는 膜孔이 相異한 透析膜을 使用하여 膜孔과 透析係數 사이의 關係를 아울러 究明하여 보았다.

2. 實驗計劃 및 實驗方法

2.1. 比表面積이 透析에 미치는 영향

2.1.1. 回分法과 間歇試料採取法の 比較

回分法과 間歇試料採取法の 比較를 위한 實驗計劃과 實驗方法은 다음과 같다.

比表面積이 單位值가 아닌 條件下에서 回分法 透析實驗이 이루어졌을 경우 透析係數 λ 는 (2)式에 의하여 計算될 수 있다. 그런데 만약 間歇試料採取法을 擇하여 1回의 透析實驗이 계속되는 동안 任意時間區間마다 任意부피의 透析液試料를 잇따라 採取하여 結局 1, 2, 3, ……n 回만큼 試料를 採取하였다면, 각각에 該當하는 透析係數 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n$ 은 역시 각 試料의 濃度 $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ 을 定量하고 (2)式에 의하여 다음과 같이 計算될 수 있을 것이다.

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 2.303 \cdot \log \frac{C_0}{C_1} \cdot \frac{1}{F_1} \cdot \frac{1}{t_1} \\ \lambda_2 &= 2.303 \cdot \log \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{1}{F_2} \cdot \frac{1}{t_2} \\ \lambda_3 &= 2.303 \cdot \log \frac{C_2}{C_3} \cdot \frac{1}{F_3} \cdot \frac{1}{t_3} \end{aligned}$$

結局 위 式의 一般形은 다음과 같이 된다.

$$\lambda_i = 2.303 \cdot \log \frac{C_{i-1}}{C_i} \cdot \frac{1}{F_i} \cdot \frac{1}{t_i} \quad (5)$$

$i=1, 2, 3, \dots, n$

그러므로 本 研究에서는 回分法과 間歇試料採取法으로 각각 透析實驗을 行하여 透析係數를 求하고 이들 係數를 相互 比較함으로써 두 方法을 比較檢討할 수 있도록 實驗을 計劃하였다.

實驗方法 및 實驗裝置는 基本的으로 本 研究의 第 1 報⁶에 따랐다.

우선 回分法에서는 透析時間에 對應하여 繼續的으로 濃度의 變化를 追跡할 수 있는 경우(例로서 電位差測定法)에만 透析時間이 節約되므로

여기서는 H^+ 이온과 Cl^- 이온을擇하여 電位差測定法에 의하여 透析定量하였다. 透析膜으로는 MF-Millipore VS, VC 및 HA 를 썼으며 透析筒의 內徑은 95 mm 이었다. 外部液으로는 1.0 M $NaNO_3$ 溶液을 內部液부피의 約 250倍로 使用하였으며, 透析質인 H^+ 이온 및 Cl^- 이온은 1.0 M $NaNO_3$ 에 각각 $HClO_4$ 및 KCl 을 溶解시켜 0.1 M 이 되게 하였다. 透析液은 比表面積이 1 이 되는 條件으로 使用하였으며 25°C 에서 內外部液의 攪拌速度를 40과 60 rpm 으로 하여 透析하였다.

다음으로 間歇試料採取法에서는, 內部液攪拌器의 回轉子の 幅이 6 mm 이므로, 透析液의 높이 가 7 mm 以上 되게하여 가장 큰 比表面積에서도 攪拌이 充分하도록 하였다. 透析質로서는 H^+ 이온과 Cl^- 이온으로 定하고 回分法에서와 같이 하여 0.1 M 로 準備하였으며, 內徑 95 mm 인 透析筒에는 우선 膜에서 35 mm 높이까지 透析液을 넣었다. 그리고 外部液으로는 1.0 M $NaNO_3$ 溶液을 內部液부피의 100倍 以上이 되도록 使用하였다. 透析實驗을 行함에 있어서는 內外部液을 水準調節器에 의하여 먼저 同一水準으로 調節하고 前報⁶에서와 같은 方法으로 25°C 에서 透析을 始作하였다. 그 뒤 透析을 繼續하면서 6 회에 걸쳐 10分 間隔으로 補正된 피펫으로 透析液을 35.43 ml (液높이 5 mm 의 부피)씩 採取하여 比表面積을 增加시켜가면서 透析實驗을 하였다. 試料를 採取하면 內部液의 높이 (5 mm) 가 減少하기 때문에 이와 맞먹는 높이 (5 mm) 에 該當하는 外部液量을 水槽밖으로 流出시켜 항상 內外部液이 同一水準에 놓인 狀態에서 透析이 이루어지도록 하였다. 이 경우 流出시켜야할 外部液量은 事전에 豫備實驗을 通하여 決定하여 놓음으로써 迅速한 內外部液의 同一水準維持가 可能하였다. 水槽(WB)內的 透析外部液을 流出시키는 일은 Fig. 1 과 같은 裝置로 다음과 같은 方法에 따라 行하였다. 즉 피펫으로 試料를 採取함과 同時에 릴레이(RL)에 電源(PL)을 이으면 솔레노이드발브(SV)가 열린다. 그러면 水槽안으로부터 길게 連結된 사이폰(S)을 通하여 外部液이 液量計(G)에 流出하게 된다. 이 操作에 앞서

서 메니스커스(M)에 液의 높이를 미리 맞추어 놓았다. 그리고 外部液의 所定量이 液量計의 눈금까지 流出되면 液量調節用電極端子(AT)에 回路가 이어지며 릴레이의 動作으로 솔레노이드발브가 닫히게 되어 液의 流出이 멎도록 液量調節用電極端子의 높이를 미리 調節하여 놓았다. 이리하여 所定量의 外部液이 流出되면 液의 流出은 自動적으로 멎게된다. 採取한 試料의 處理가 끝난 다음 릴레이에 이어진 電源을 끊고 콕크(C)를 열어 流量計안의 液을 메니스커스까지 廢液受器(WR)에 排出한다. 이러한 操作은 試料採

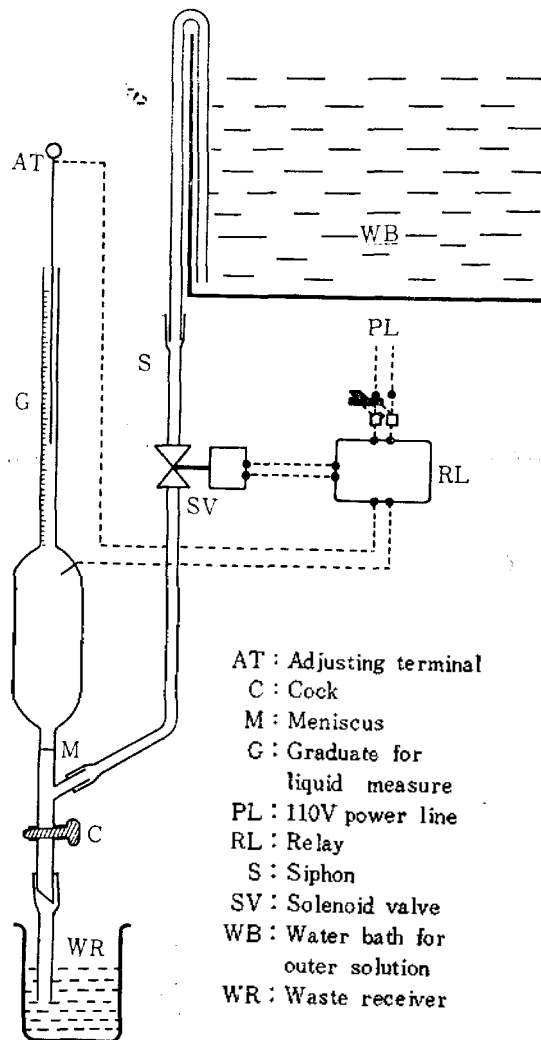


Fig. 1. Schematic diagram for outflowing of outer solution.

取 每回마다 이루어 진다. 一定時間區間の 終末에 採取한 H^+ 이온 및 Cl^- 이온은 $NaOH$ 및 $AgNO_3$ 의 標準溶液을 써서 電位差滴定法에 따라 定量하였다. 透析膜의 種類, 實驗溫度 및 內外部液의 攪拌速度는 回分法에서와 같다.

2.1.2. 間歇試料採取法の 要因實驗

間歇試料採取法으로 求하여지는 透析係數가 回分法으로 求하여지는 透析係數와 實驗誤差範圍內에서 一致될 경우 間歇試料採取法은 時間과 努力 및 藥品이 節約되는 매우 簡便하고 有用한 方法으로 判斷될 것이다. 따라서 本 研究에서는 間歇試料採取法の 適合性을 判別하기 위하여 透析에 影響을 미칠 수 있는 要因을 檢討하는 實驗을 計劃하였다.

우선 要因實驗에서 反復하여야 할 實驗回數를 決定할 目的으로 아래에 計劃된 要因實驗의 處理組合에서 任意로 V_{35} 水準의 T_{10} 및 T_{20} 水準을 擇하였다. 그리고 間歇試料採取法으로 VS 透析膜을 써서 H^+ 이온에 대하여 각 時間水準에서 3回씩 反復하는 透析實驗을 計劃하였다.

다음으로 要因實驗은 아래와 같이 計劃하였다. 卽 2種의 透析質에 대하여 試料採取區間인 時間 要因과 試料採取부피인 부피 要因의 두 要因에 대하여 몇 個씩의 水準을 두었다. 透析質로는 透析이 빠른 이온으로서 H^+ 이온과 느린 이온으로서 $Fe(CN)_6^{3-}$ 이온을 擇하였으며, 透析膜으로서는 H^+ 이온의 경우는 膜孔이 작은 VS膜을, $Fe(CN)_6^{3-}$ 이온의 경우에는 膜孔이 中間程度로 큰 HA膜을 擇하였다. 時間水準으로서는 H^+ 이온의 경우는 10, 15, 20分(T_{10} , T_{15} , T_{20})을 그리고 $Fe(CN)_6^{3-}$ 이온의 경우에는 10, 20, 30分(T_{10} , T_{20} , T_{30})을 擇하였고, 한편 部피水準으로서는 H^+ 이온의 경우는 20, 35, 50 ml (V_{20} , V_{35} , V_{50})를 그리고 $Fe(CN)_6^{3-}$ 이온의 경우에는 5, 20, 35, 50 ml(V_5 , V_{20} , V_{35} , V_{50})를 擇하였다.

要因實驗에서 反復하여야 할 實驗回數를 決定하기 위한 實驗에서 方法 및 條件, 透析液인 H^+ 이온의 濃度 및 그의 定量方法 등은 2.1.1項의 間歇試料採取法에서와 같다. 內部液부피는 200 ml 로서 5회에 걸쳐 透析液試料를 採取하였으며 外部液부피는 約 25 l가 使用되었다.

要因實驗에서는 透析液인 H^+ 이온 및 $Fe(CN)_6^{3-}$

이온은 1.0 M $NaNO_3$ 溶液에 $HClO_4$ 및 $K_3[Fe(CN)_6]$ 를 溶解시켜 만든 0.1 M 溶液이 使用되었다. 內部液의 部피는 V_5 의 경우에 75ml, V_{20} 의 경우에 150 ml, V_{35} 의 경우에 200 ml, V_{50} 의 경우에 250 ml로 각각 定하였으며, 試料採取回數는 각각 6, 6, 5, 5회이었다. 外部液量은 內部液의 100倍 以上이 되게 하였다. 이때 試料採取의 마지막 回에서의 透析筒內에 殘留된 透析液은 그 部피가 部피水準의 V_5 , V_{20} , V_{50} 에서 50ml, V_{35} 에서 60 ml로서 그 높이가 約 7.1mm 以上이 되므로 6 mm 幅의 回轉子를 膜에서 1 mm 떠어 透析液을 攪拌하는 本 研究의 實驗方法에서는 充分한 攪拌이 이루어지는 條件이 된다. $Fe(CN)_6^{3-}$ 이온의 定量은 요오드法⁸에 의하였으며 H^+ 이온의 定量은 2.1.1項의 間歇試料採取法에서와 같이 하였다.

2.2. 透析膜孔이 透析에 미치는 영향

透析膜은 純粹한 cellulose ester로 되어 있는 MF-Millipore Filter⁹를 擇하였으며 膜孔의 範圍로서는 가장 작은 膜孔인 VS에서 가장 큰 膜孔인 SC에 걸쳐 7個의 膜을 選擇하였다. 이들 透析膜의 特性은 다음의 Table 1에 실었다. 透析質로서는 透析速度가 가장 빠른 H^+ 이온과 中間程度인 Cl^- 이온 그리고 느린 것중의 하나인 $Fe(CN)_6^{3-}$ 이온을 擇하였다. 이 實驗에서도 透析質인 H^+ , Cl^- 및 $Fe(CN)_6^{3-}$ 이온은 1.0 M $NaNO_3$ 溶液에 $HClO_4$, KCl 및 $K_3[Fe(CN)_6]$ 를 각각 溶解시켜 0.1 M이 되게 한 것이 쓰였다. H^+ 이온과 Cl^- 이온의 透析實驗은 便利를 위하여 2.1.1項에서의 電位差測定法으로 進行하였다. 3.1.1項에서 間歇試料採取法으로 求해진 透析係數는 條件常數로서 回分法으로 求해진 값과 實驗誤差範圍內에서 잘 一致함을 알았고 $Fe(CN)_6^{3-}$ 이온의 경우에는 透析時間에 대한 繼續的인 濃度追跡이 간단하지 않으므로 그의 透析實驗은 2.1.1項에서의 間歇試料採取法에 따라 行하였으며 其他 實驗條件도 2.1.1項에서와 같이 하였다. 透析液은 75 ml를 使用하였으며 試料는 5 ml씩 20分 間隔으로 6회에 걸쳐 採取하였고 $Fe(CN)_6^{3-}$ 이온의 定量은 요오드法⁸에 따라 하였다.

Table 1. Specification of the membrane.

MF type	Mean pore size (μm)	Pore size variation (μm)	Thickness (μm)	Porosity (%)	Tensile strength (psi)
SC	8.0	± 1.4	130 ± 10	74	175
SS	3.0	± 0.9	150 ± 10	83	150
RA	1.2	± 0.3	150 ± 10	82	300
HA	0.45	± 0.02	150 ± 10	79	450
VC	0.10	± 0.008	130 ± 10	74	800
VM	0.05	± 0.003	130 ± 10	72	1000
VS	0.025	± 0.003	130 ± 10	70	1000

Table 2. Dialysis coefficient obtained by batch method and intermittent sampling method. $\lambda \times 10^4 (\text{cm}^2 \cdot \text{se}^{-1})$

Membrane	VS		VC		HA	
	H ⁺	Cl ⁻	H ⁺	Cl ⁻	H ⁺	Cl ⁻
By batch (A)	9.698	2.908	10.763	3.497	12.321	3.578
By intermittent sampling (B)	9.707	2.901	11.023	3.511	12.223	3.621
(B)/(A)	1.001	0.998	1.024	1.004	0.992	1.012

Membrane: MF-Millipore, Dialyzing solution: 0.1 M H⁺(HClO₄) and 0.1 M Cl⁻(KCl) in 1.0 M NaNO₃,
Outer solution: 1.0 M NaNO₃, Agitation: Inner 40 rpm, outer 60 rpm.

3. 實驗結果 및 考察

3.1. 比表面積이 透析에 미치는 영향

3.1.1. 回分法과 間歇試料採取法の 比較

2.1.1項의 實驗計劃 및 實驗方法에 따라 回分法과 間歇試料採取法の 相互比較를 위하여 行한 實驗結果는 Table 2 와 같다. 여기서 回分法에 의한 H⁺이온 및 Cl⁻이온의 透析係數는 透析하는 동안에 記錄된 電位差測定結果로부터 Nernst 式 및 透析式 (1)에 의하여 計算¹⁰한 것이다. 그리고 間歇試料採取法에 의한 透析係數는 一定時間 區間마다 採取한 6回分의 透析液試料의 定量值에서 (5)式으로 計算하여 λ 의 값을 각각 얻고 그 값들을 다시 算術平均하여 얻은 것이다. 電位差測定値는 計器에 의한 系統的誤差를 無視할 때 가장 正確한 값이어서 이 값에서 求한 透析係數로 間歇試料採取法으로 求한 透析係數를 나눈 값(B/A)을 表下端에 실었다. 이들 값에서 나타나는 바와 같이 回分法과 間歇試料採取法은 實驗誤差範圍內에서 서로 잘 一致함을 볼 수 있다.

Table 3. Dialysis coefficients with two sampling intervals of three replications each. $\lambda \times 10^4 (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$

Replication	Sampling interval (min.)	
	10	20
1	9.839	9.836
2	9.882	9.807
3	9.845	9.948
Mean	9.855	9.864

Membrane: MF-Millipore VS
Dialyzing solution: 0.1 M H⁺(HClO₄) in 1.0 M NaNO₃
Outer solution: 1.0 M NaNO₃
Sampling volume: 35 ml each
Agitation: Inner 40 rpm, outer 60 rpm.

3.1.2. 間歇試料採取法の 要因實驗

3.1.1項에서 나타난 바와 같이 間歇試料採取法은 透析係數를 求하는 매우 有用한 方法으로 判斷되었다. 따라서 2.1.2項의 實驗計劃과 實驗方法에 따라 우선 要因實驗에서 反復하여야 할 實驗回數를 決定하기 위하여 實施한 實驗의 結果

Table 4. Analysis of variance of the dialysis coefficients with two sampling intervals of three replications each.

Source of estimate	Number of replication	Sum of squares	df	Mean of square	Test	$F_{\frac{1}{2}}, 0.05$
T ₂₀	3	110.890 × 10 ⁻¹²	2	55.445 × 10 ⁻¹²	10.22	19.00
T ₁₀	3	10.850 × 10 ⁻¹²	2	5.425 × 10 ⁻¹²		
Total		121.740 × 10 ⁻¹²	4			

Table 5. Dialysis coefficients with three sampling intervals and three sampling volumes of two replications each for H⁺ ion. $\lambda \times 10^4 (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$

Factor	V ₂₀	Coeff. of variation	V ₃₅	Coeff. of variation	V ₅₀	Coeff. of variation	Total	Mean	Coeff. of variation
T ₁₀	10.129	2.6 %	9.882	3.6 %	10.049	1.1 %	59.997	10.000	1.1
	10.059	2.9	9.845	0.7	10.033	0.5			
Subtotal	(20.188)		(19.727)		(20.082)				
T ₁₅	10.030	2.9	9.994	1.3	10.058	0.3	60.348	10.058	0.6
	10.165	0.6	10.072	0.6	10.029	0.4			
Subtotal	(20.195)		(20.066)		(20.087)				
T ₂₀	9.963	2.2	9.836	0.8	10.093	0.6	59.827	9.971	1.0
	9.897	2.0	9.948	1.4	10.090	1.0			
Subtotal	(19.860)		(19.784)		(20.183)				
Total	60.243		59.577		60.352		180.172		
Mean	10.039		9.930		10.059			10.010	
Coeff. of variation	1.0 %		0.9		0.3				

Table 6. Analysis of variance of the dialysis coefficients with three sampling intervals and three sampling volumes of two replications each for H⁺ ion.

Variation	Sum of squares	df	Variance	Test	F
Between sampling intervals	0.0235 × 10 ⁻⁸	2	0.0118 × 10 ⁻⁸	4.37*	F _{2, 9} , 0.05=4.26
Between sampling volumes	0.0585 × 10 ⁻⁸	2	0.0293 × 10 ⁻⁸	10.85**	F _{2, 9} , 0.05=4.26
Interaction	0.0493 × 10 ⁻⁸	4	0.0123 × 10 ⁻⁸	4.56*	F _{4, 9} , 0.05=3.63
Subtotal	0.1313 × 10 ⁻⁸	8			
Residual	0.0241 × 10 ⁻⁸	9	0.0027 × 10 ⁻⁸		
Total	0.1554 × 10 ⁻⁸	17			

를 Table 3에 그리고 그의 分散分析結果를 Table 4에 일었다. Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 分散分析結果는 非有意的이다. 따라서 要因實驗에서는 各水準의 組合에서의 實驗反復回數를

2회로 決定하였다. 이와 같이 하여 2.1.2項의 要因實驗에 대한 實驗計劃과 實驗方法에 따라 行한 實驗結果에서 H⁺이온에 대한 것은 Table 5에 실였으며 그의 分散分析結果는 Table 6과 같

Table 7. Dialysis coefficients with three sampling intervals and four sampling volumes of two replications each for $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ion. $\lambda \times 10^4 (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$

Factor	V_5	Coeff. of variation	V_{20}	Coeff. of variation	V_{35}	Coeff. of variation	V_{50}	Coeff. of variation	Total	Mean	Coeff. of variation
T_{10}	1.700 1.695	1.8 % 2.2	1.729 1.732	6.8 % 7.1	1.735 1.725	3.1 % 3.7	1.716 1.716	3.1 % 2.8	13.748	1.719	2.3 %
Subtotal	(3.395)		(3.461)		(3.460)		(3.432)				
T_{20}	1.705 1.699	3.5 3.2	1.731 1.731	4.9 3.4	1.717 1.715	2.0 0.9	1.734 1.722	3.2 3.8	13.754	1.719	2.0
Subtotal	(3.404)		(3.462)		(3.432)		(3.456)				
T_{30}	1.706 1.698	0.6 1.5	1.715 1.715	2.4 2.4	1.697 1.695	1.5 1.2	1.704 1.718	3.3 1.4	13.648	1.706	1.4
Subtotal	(3.404)		(3.430)		(3.392)		(3.422)				
Total	10.203		10.353		10.284		10.310		41.150		
Mean	1.701		1.726		1.714		1.718			1.715	
Coeff. of variation	0.5 %		1.0		2.0		1.3				

Table 8. Analysis of variance of the dialysis coefficients with three sampling intervals and four sampling volumes of two replications each for $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ion.

Variation	Sum of squares	df	Variance	Test	F
Between sampling intervals	0.0009×10^{-8}	2	0.00045×10^{-8}	15.0**	$F_{12}^2, 0.05 = 3.88$
Between sampling volumes	0.0020×10^{-8}	3	0.00067×10^{-8}	22.3**	$F_{12}^3, 0.05 = 3.49$
Interaction	0.0009×10^{-8}	6	0.00015×10^{-8}	5.0**	$F_{12}^6, 0.05 = 3.00$
Subtotal	0.0038×10^{-8}	11			
Residual	0.0003×10^{-8}	12	0.00003×10^{-8}		
Total	0.0041×10^{-8}	23			

다. Table 7은 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 이온에 대한 實驗結果를 나타내며 그의 分散分析結果는 Table 8에 실려 있다. Table 6 및 8에서 볼 수 있는 바와 같이 要因實驗의 分散分析結果는 時間水準에서나 부피水準에서나 다 같이 有意的 또는 매우 有意的으로 나타났으며 또한 그들의 交互作用도 그러하다. 따라서 間歇試料採取法으로 求하여지는 透析係數는 試料採取時間水準과 試料採取부피水準에 의하여 다 같이 영향을 받으며 한水準이 다른水準의 分散에 영향을 미치는 것이 된다. 이른바 試料採取로 因하여 透析筒內的 液量이 달라지고 이에 따라서 相對的으로 攪拌量이 달라지게 됨은 當然하다고 할 수 있다. 本研究의 第2報¹⁾에서 이미 究明한 바와 같이 相異한 攪拌

量은 透析係數에 영향을 미치며, 이러한 條件下에서 相異한 透析時間이 또한 透析係數에 영향을 미치게 됨은 當然한 歸結이라 할 수 있을 것이다. 그러나 條件常數인 透析係數를 求함에 있어서 영향을 미치는 이들 因子 卽 液量의 變化에 따르는 攪拌量의 變化나 試料採取時間의 變化나 其他 測定에 따르는 諸般 誤差因子에 의한 영향들이 無視될 수 있는 範圍로 작으면 透析係數는 正確하게 測定될 수 있을 것이다. 이를테면 Table 5 및 7에서 볼 수 있는 바와 같이 그 偏差는 H^+ 이온의 경우 V_{50} - T_{15} 水準에서 가장 작고 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 이온의 경우에는 V_5 - T_{30} 水準에서 가장 작아 이들水準에서 透析하는 것이 가장 좋은 結果를 招來함을 알 수 있다. 그러나

前記 表들에 의하여 알 수 있는 事實은 透析係數의 偏差가 어떤 뚜렷한 傾向性을 보이는 것은

Table 9. Reproducibility of the dialysis coefficients obtained by intermittent sampling method.

Factor	V ₂₀	V ₃₅	V ₅₀
T ₁₀	0.070 (0.69%)	0.037 (0.37%)	0.016 (0.16%)
T ₁₅	0.135 (1.33%)	0.078 (0.77%)	0.029 (0.29%)
T ₂₀	0.066 (0.66%)	0.112 (1.13%)	0.003 (0.03%)

Dialyzing solution: 0.1 M H⁺(HClO₄) in 1.0 M NaNO₃
Membrane: MF-Millipore VS

The figures are differences between two dialysis coefficients obtained by the duplicated dialyses.

The percentages in the parentheses are relative differences compared with the larger one.

Table 10. Reproducibility of the dialysis coefficients obtained by intermittent sampling method.

Factor	V ₅	V ₂₀	V ₃₅	V ₅₀
T ₁₀	0.005 (0.29%)	0.003 (0.17%)	0.010 (0.58%)	0.000 (0.00%)
T ₂₀	0.006 (0.35%)	0.000 (0.00%)	0.002 (0.12%)	0.012 (0.69%)
T ₃₀	0.008 (0.47%)	0.000 (0.00%)	0.002 (0.12%)	0.014 (0.81%)

Dialyzing solution: 0.1 M Fe(CN)₆³⁻(K₄Fe(CN)₆)
in 1.0 M NaNO₃

Membrane: MF-Millipore HA

The figures are differences between two dialysis coefficients obtained by the duplicated dialyses.

The percentages in the parentheses are relative differences compared with the larger one.

아니며 그 範圍도 大體로 2%를 크게 넘지 않고 있는 것이다. 따라서 要因實驗의 分散分析結果가 다 같이 有意的 또는 매우 有意的으로 나타났다 하더라도 間歇試料採取法으로 透析係數를 求함에 있어서는 試料採取의 時間과 부의 兩水準을 實驗의 便宜에 따라 任意로 決定하여도 큰 過誤는 犯하지 않을 것으로 보아진다.

다음에는 實驗이 어느 程度 大體로 進行되었는지를 알아보기 위하여 Table 5 및 7에 變異係數를 실었다. 이들 값으로 判斷하건대 3個의 試料採取부水準을 取한 Table 5의 경우 變異係數의 3% 以下인 경우가 94%, 4個의 試料採取부水準을 取한 Table 7에서는 3% 以下인 경우가 50% 그리고 4% 以下인 경우가 94%로 되어 있어 그 散布度는 매우 작음을 볼 수 있다. 바꾸어 말해서 이들 實驗은 比較的 大體로 進行되고 있음을 말해준다.

한편 兩水準의 組合에서 각각 反復實驗한 透析係數의 再現性은 同一條件에서 얻은 두 透析係數의 差를 그 中の 큰 값으로 나누어 百分率로써 Table 9 및 10에 나타내었다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 再現性은 Fe(CN)₆³⁻ 이온의 경우가 H⁺이온의 경우보다 좋으나 한 두 實驗을 除外하고는 어느 경우나 매우 좋은 것으로 나타났다.

3.2. 透析膜孔이 透析에 미치는 영향

2.2項의 實驗計劃과 實驗方法에 따라 求한 透析係數와 이 값으로부터 計算한 膜內擴散係數¹²는 이를 Table 11에 실었다. 여기서 膜孔이 커짐에 따라 透析係數가 커짐을 볼 수 있는데, H⁺

Table 11. Relation between membrane pore size and dialysis coefficient.

Membrane	Observed dialysis coefficient $\lambda \times 10^4 (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$			Calculated diffusion coefficient through membrane $D_1 \times 10^6 (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$		
	H ⁺	Cl ⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻	H ⁺	Cl ⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻
VS	10.632	3.099	1.255	1.918	0.560	0.227
VM	10.632	3.140	1.279	1.918	0.567	0.231
VC	12.820	3.419	1.540	2.252	0.601	0.271
HA	13.588	3.950	1.715	2.580	0.750	0.326
RA	13.662	3.974	1.843	2.499	0.727	0.337
SS	14.394	4.192	1.989	2.601	0.758	0.360
SC	16.812	4.458	2.349	2.953	0.783	0.413

이온과 Cl^- 이온의 경우 膜內擴散係數로부터 計算된 HCl 의 平均 膜內擴散係數의 값은 $1.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ 이어서 이 값은 自由擴散係數의 값¹⁴인 $3.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ 에 比하여 1/2.46로 작다. 이러한 事實로 미루어보면 비록 膜孔이 매우 크다 하더라도 透析膜內에서는 完全히 自由로운 擴散이 일어나지 못한다는 것이 分明하다.

4. 結 論

以上の 諸般 實驗結果를 綜合하면 다음과 같은 結論을 얻는다.

1. 間歇試料採取法은 透析係數가 比表面積에 比例하기 때문에 透析係數를 求하는 實驗方法으로서 採擇할 수 있으며 時間과 努力과 藥品을 節約할 수 있는 有用한 方法이라 할 수 있다.

2. 現在의 實驗裝置 및 實驗方法으로서는 相異한 比表面積下에서 實驗하여 매우 正確한 透析係數의 값을 얻는다는 것은 어렵다. 그러나 間歇試料採取法을 쓰면 작은 誤差範圍內에서 實用的인 透析係數를 얻을 수 있다.

3. 膜을 통한 擴散은 透析膜孔이 아무리 크더라도 妨害를 받으며 制限된 膜孔內에서 擴散이 이루어져야 하기 때문에 膜內擴散係數는 自由擴散係數와 一致할 수는 없다.

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 의하여 이루어 졌기에 이에 謝意를 表한다.

引 用 文 獻

1. H. Brintzinger *et al.*, *Z. anorg. u. all. Chem.*, **168**, 145, 150(1927); **172**, 426(1928); **184**, 97(1929); **196**, 33, 44, 61(1931); **228**, 77(1936); **231**, 337(1937); **232**, 415(1937).
2. H. Brintzinger, *ibid.*, **256**, 89(1948).
3. H. Brintzinger, *ibid.*, **168**, 150(1927).
4. K. E. Stumpf, *Z. Elektrochem.*, **51**, 1(1945).
5. L. B. Dvorkin, *Zh. Fiz. Khim.*, **35**, 2785(1961).
6. Y. K. Shin, J. Rhee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **16**, 304(1972).
7. 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.
8. I. M. Kolthoff *et al.*, "Volumetric Analysis", vol. III, Titration Methods, p. 344, Interscience Publishers, New York, 1957.
9. MF-Millipore Filter Catalog MC/1, Millipore Corporation, Bedford, Mass., 01730, U. S. A., 1970.
10. Y. K. Shin, J. Rhee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **18**, 138(1974).
11. Y. K. Shin, J. Rhee, *ibid.*, **17**, 213(1973).
12. J. Rhee, Dissertation, Inha University, Incheon, Korea, 1973.
13. Julian M. Nielson *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 451(1952).
14. R. H. Stokes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2243(1950).