

전위차 적정법을 이용한 이온교환수지의 특성 계산

김태일[†] · 황택성 · 손원근 · 최돈목* · 오인석** · B. C. Soldatov***

충남대학교 화학공학부, *경원전문대학 소방안전과, **청양대학 소방안전과,

***Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian National Academy of Sciences, Minsk, Belarus
(1999년 1월 18일 접수)

The Properties Computation of Ion Exchanger Using the Potentiometric Titration

T. I. Kim[†], T. S. Hwang, W. K. Son, D. M. Choi*, I. S. Oh**, and B. C. Soldatov***

School of Chemical Eng., College of Eng., Chungnam National Univ., Daejeon 305-764, Korea

*Department of Fire Safety Eng., Kyungwon College, Songnam 461-702, Korea

**Department of Fire Safety Eng., Chongyang College, Chongyang 345-800, Korea

***Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian National Academy of Sciences, Minsk, Belarus

[†]e-mail : tikim@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received January 18, 1999)

요약: 이온교환수지/용액 계에서 이온교환수지의 산성 매개변수인 열역학상수 pK^0 , 외형평형상수 및 외형평형상수의 보정값 (b) 등 전위차 적정곡선에 영향을 주는 주된 특성들의 계산 방법을 연구하였다. 이론 식을 검증하기 위해 구형과 섬유형의 카르복실형 양이온교환수지를 이용하여 지지 전해질의 농도에 따라 실험을 행한 후 전위차 적정곡선을 구하였고, 이들의 결과로부터 이온교환수지계의 산성도 매개변수와 관련된 특성식을 얻었으며, 용액의 pH, 지지 전해질의 농도 (C) 및 이온교환수지의 중화도 ($\bar{\alpha}$)를 간편하게 구할 수 있다.

ABSTRACT: This was studied on a method for computation of the main characteristics having an effect on potentiometric titration curve in ion exchanger/solution system. These characteristics are the acidity parameters of ion exchangers such as thermodynamic constant (pK^0), apparent equilibrium constant and correction for the apparent equilibrium constant (b). For proving the theory, we carried out an experiment on potentiometric titration by using the carboxylic cation exchangers of a granular and a fibrous type and obtained potentiometric titration curves at different concentrations of the supporting electrolyte. As a result, we obtained a characteristic equation related with the acidity parameters of ion exchangers systems. The characteristics such as solution pH, supporting electrolyte concentration (C) and degree of neutralization of ion exchanger ($\bar{\alpha}$) could be simply calculated based on this equation.

Keywords: ion exchange, carboxylic ion exchanger, potentiometric titration, equilibrium constant.

서 론

이온교환수지는 물질의 분리, 능동수송, 에너지 변환, 정보전달, 방출조절, 반응조절 등 그 기능이 아주

다양하며 특히 분리공정에서 보다 간단한 장치와 작은 에너지로 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 장점을 갖고 있다. 종래의 화학공업에서 반응 생성물로부터 특정 물질의 분리, 정제하는 조작은 증류 및 재결

정으로 조작함으로써 대량의 열에너지를 필요로 하였으나, 오늘날에는 보다 간단한 공정으로 기계적 압력을 사용하여 운전제어가 가능하여졌으며, 상 변화를 수반하지 않기 때문에 자원 및 에너지 절약 면에서 유용하다. 또한 연속분리가 가능하기 때문에 많은 종류의 이온교환수지들이 공업적인 분야에서 널리 연구되고 있으며, 또한 여러 분야에서 이용되고 있는데 이러한 용도의 이온교환수지는 전해질의 일종으로 전해질은 크게 일반 전해질과 고분자 전해질로 나눌 수 있으며, 이들의 특성을 연구하기 위해 전위차 적정 (potentiometric titration)법을 가장 많이 사용한다.^{1,2} 이 중에서 이온교환수지는 고분자전해질의 일종으로 전위차 적정법에 의해 산·염기 특성을 연구하는데 있어 일반 전해질의 전위차 적정곡선을 적용하면 특성값의 이론치와 실험값이 큰 차이를 보인다. 즉 이온교환수지와 일반 전해질을 같은 산성도에서 전위차 적정곡선을 비교하면 일반 전해질의 경우 변곡점이 분명하지만 이온교환수지는 전위차 적정곡선의 모양이 완만하기 때문에 변곡점을 명확하게 알 수 없다. 또한 일반 전해질의 경우 지지 전해질의 농도에 따른 평형상수(K)의 값이 거의 일정하지만, 이온교환수지의 경우 지지 전해질의 농도에 따라 평형상수 값이 다르기 때문에 전위차 적정곡선이 크게 영향을 받는다. 이온교환수지가 일정한 평형상수를 갖지 못하고 전해질의 농도에 따라 변하기 때문에 명확한 변곡점을 나타내지 못하는 것으로 알려져 있다.³⁻⁶ 이는 이온교환수지내의 작용기의 해리 분율(α)이 증가함에 따라 pK (평형상수 K 의 음의 대수) 값이 증가하고, 이온교환수지/용액의 불균일계가 중화될 때 전해질의 농도가 변함에 따라 용액내의 pH가 변화되기 때문이다.

즉 이온교환수지/용액계의 특성 매개변수의 일관된 측정엔 불가능하고 해석 방법이 연구자들에 따라 다르기 때문에 기존식을 이용한 특성 매개변수의 계산은 단지 외형 평형상수에 의존하고 있는 실정이다.^{7,8}

따라서 본 연구에서는 기존식의 단점을 보완하고 이온교환수지의 특성을 연구하기 위해 양이온교환수지와 알칼리 용액에서 이온교환작용 실험을 통해 전위차 곡선을 구하였고, 이로부터 모든 이온교환수지에 적용할 수 있도록 수식화하고, 실험을 통해 검증함으로써 간단하게 매개변수들을 계산하고, 이들 값

으로부터 이온교환수지의 산·염기 특성을 설명할 수 있는 계산방법을 정립하였다.

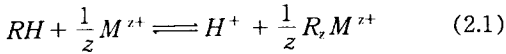
실 험

재 료. 본 연구에 사용한 이온교환수지는 벨루로시 Ecofil-Deco(주)에서 생산되는 상품명 KB-4와 Fiban K-4으로 KB-4는 divinylbenzene 5%로 가교화된 poly(methacrylic acid) 공중합체로 이온교환용량과 팽윤값이 각각 10.60 meq/g, 0.86 H₂O/g인 구상 이온교환수지와 Fiban K-4는 폴리프로필렌 부직포에 Co⁶⁰- γ 선을 조사하여 acrylic acid를 그라프트시킨 섬유형태로 이들의 이온교환용량과 팽윤값이 각각 4.90 meq/g, 0.81 H₂O/g인 이온교환수지를 사용하였다. 또한 HCl과 NaOH 표준용액은 특급시약을 사용하였으며, 그 밖의 NaCl, 완충용액 등은 특급 및 일급시약을 그대로 사용하였다.

전위차 적정실험. 전위차 적정곡선은 Metrohm Co.의 716 DMS Titrino를 사용하여 얻었다. KB-4와 Fiban K-4의 이온교환능을 측정하기 위해 0.5 N의 HCl과 NaOH 용액으로 3회 반복 흡·탈착을 한 후 H-form으로 만들어 충분히 세척하였다. 그리고 이들의 흡착능을 결정하기 위해 알칼리 수용액에 넣은 후 20±1 °C에서 평형에 도달하도록 3일 동안 방치하였다. 상등액 10 mL를 취한 후 눈금이 0.02 mL의 마이크로 뷰렛을 사용하여 0.1 N의 HCl 표준용액으로 적정하였으며, 이때 적정오차는 ±0.02 mL 이하였다. 또한 지지 전해질이 이온교환 특성에 대한 영향을 알아보기 위해 KB-4의 경우 지지 전해질의 농도를 1.0, 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ mol/L로 달리한 후 평형에 도달하도록 4일 동안 방치하였다. 그리고 Fiban K-4의 경우 지지 전해질의 농도를 1.0, 10⁻², 10⁻⁴ mol/L로 달리한 후 3주동안 방치하여 평형에 도달하게 하였다. 이들 평형용액의 상등액을 분취하여 pH의 변화를 측정하였다.

이론적 고찰.

산성도 함수 계산: H-type의 양이온교환수지가 알칼리[M(OH)₂]에 의해 중화될 때 H⁺와 M²⁺(이하; H⁺-M²⁺) 이온간의 교환이 일어난다는 것을 알 수 있다. 그러므로 다음과 같이 식 (2.1)로 표현할 수 있다.



여기서 R 은 z 개의 R 과 같으며 평형상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{\bar{a}_M^{1/z} \cdot a_H}{a_H \cdot a_M^{1/z}} \quad (2.2)$$

여기서 a 는 해당원소에 대한 활동도이고, z 은 반대이온의 전하이며, \bar{a} 는 이온교환수지내의 활동도이다. 그러나 \bar{a}_M , \bar{a}_H 는 사실상 측정이 불가능하다. 그래서 측정이나 계산이 가능한 변수들을 사용하기 위해 외형 평형상수 \bar{K} 로 표시하면 다음과 같다.

$$\bar{K} = \frac{\bar{C}_M^{1/z} \cdot a_H}{\bar{C}_H \cdot a_M^{1/z}} = K \frac{f_H}{f_M^{1/z}} \quad (2.3)$$

여기서 C 는 농도이고, f 는 이온교환수지의 활동도 계수이다. 이온교환수지에서의 반대이온 M^{z+} 의 평형분율 $\bar{\chi}$ 를 나타내면 다음과 같다.

$$\bar{\chi} = \frac{z\bar{C}_M}{z\bar{C}_M + \bar{C}_H} \quad (2.4)$$

식 (2.4)을 식 (2.3)에 대입하면 식 (2.5)을 얻을 수 있다.

$$\bar{K} = \frac{\bar{\chi}^{1/z} \cdot a_H}{(1-\bar{\chi}) \cdot a_M^{1/z}} \cdot z^{1/z} \cdot (z\bar{C}_M + \bar{C}_H)^{(1/z-1)} \quad (2.5)$$

식 (2.5)를 log로 치환하면 a_H 에 의한 용액의 pH, a_M 에 의한 반대이온의 농도, 전하 z 와 $p\bar{K} = -\log \bar{K}$ 값에 의한 이온교환수지의 친화력 및 본 연구에서의 이온교환수지의 중화도로 정의된 $\bar{\chi}$ 등과 연결되는 식을 얻을 수 있다.

$$\log \frac{\bar{\chi}^{1/z}}{(1-\bar{\chi})} - \text{pH} - \frac{1}{z} \log a_M - \frac{1}{z} \log z +$$

$$\left(\frac{1}{z} - 1\right) \log (z\bar{C}_M + \bar{C}_H) + p\bar{K}(\bar{\chi}, C_M) = 0 \quad (2.6)$$

Soldatov의⁹ 보고에 따르면 \bar{K} 는 상수 $\bar{\chi}$ 값이 전체 전해질 농도에 대해 단지 약간 의존하기 때문에 $\bar{\chi}$ 값

은 이미 하나의 농도에서 결정된 \bar{K} 값으로부터 구한 값을 어떤 다른 범위의 농도에 대해서도 사용하도록 해준다. 식 (2.6)은 우리의 계에서 가장 중요한 성질들과 연관되어 있다. 즉 용액의 pH, 이온교환수지의 중화도, 지지 전해질의 농도로서 이 식을 이온교환수지의 산성도 함수라 한다. 또한 이 식을 실제 “이온교환수지-용액”계에 사용하기 위해 $p\bar{K}(\bar{\chi}, C_M)$ 를 정의하는 것이 필요하다.

외형 평형상수 (\bar{K})의 계산. $\bar{\chi}$ 의 함수로서 $\log \bar{K}$ 을 표현하는 식은 이미 알려져 있으며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁹⁻¹¹

$$\log \bar{K} = \sum_{j=0}^{i-1} \frac{i!}{(i-j)!j!} \cdot y(i-j, j) \cdot (1-\bar{\chi})^{(i-j)} \cdot \bar{\chi}^j \quad (2.7)$$

여기서 i 는 이온교환에 참여하며 이웃하는 이온교환기의 최대수이고, j 는 반대이온 M^{z+} 을 가지면서 이웃하는 작용기의 수이며, $y(i-j, j)$ 는 i 와 j 의 여러 가지 조합에 관련된 $H^+ - M^{z+}$ 의 이온교환 평형상수의 상용대수이다. 실제의 경우 i 는 3보다 크지 않고, $y(i-j, j)$ 는 $\log \bar{K}$ 와 같은 차수 크기의 상수이다. 이 매개변수는 하나의 고정된 지지 전해질의 농도에 대한 경험상수로서 구할 수 있다.

전위차 적정곡선은 이온교환수지에 대한 산이나 알칼리의 몰수가 평형용액의 pH와 종속적인 관계를 갖고 있음을 알 수 있다. 즉 $\text{pH} = f(g, \text{mmol/g})$ 로서 용액의 부피에 의존하기 때문에 이온교환수지의 복잡한 물리화학적 특성을 나타내게 된다. 따라서 이들의 종속적인 관계가 널리 이용되고 있으며, 이온교환수지의 특성을 예측하거나 계산을 하기 위해 매우 중요하다. 그러므로 전위차 적정곡선의 위치와 모양을 결정하는데 있어서 $\text{pH} = f(g, \text{mmol/g})$ 와 관련된 물질지수 조건을 사용해서 계산할 수 있다.^{12,13}

$$g = \frac{1}{z} (E\bar{\chi} + VC_{OH} - VC_H) \quad (2.8)$$

E 는 이온교환능, V 는 평형용액의 부피이다. 주어진 pH에서 식 (2.8)의 오른쪽 부분의 모든 값은 처음 데이터로서 얻어지고, 전위차 적정곡선은 g 값과 pH 사이의 종속적인 관계로서 얻어진다. 만일 이온교환수지가 다관능성이면 식 (2.8)의 오른쪽 첫째 항

은 모든 형태의 작용기에 관련된 항의 합으로서 대치되어야 한다. 그러므로 식 (2.6), (2.7), (2.8)은 이온교환수지의 전위차 적정곡선의 정량적인 표현으로 사용될 수 있다.

결과 및 고찰

전위차 적정곡선을 계산하는데 있어서 원하는 정도의 정확한 자료를 얻기 위해서는 얼마나 많은 매개변수가 $\log \bar{K} = f(\bar{\chi})$ 의 함수를 표현하는데 필요한지 알아야 한다. 그러므로 계산에 의한 전위차 적정곡선이 원하는 정도의 정확도를 제공할 수 있는 최소의 매개변수로서 $\log \bar{K} = f(\bar{\chi})$ 의 관계식을 표현하는 방법을 찾아야 한다.

Fig. 1은 1M의 NaCl의 전해질 용액에서 $\log \bar{K}$ 와 $\bar{\chi}$ 에 대한 이론 값과 실험 값을 나타낸 것이다. Fig. 1의 곡선 a에서 보는 바와 같이 실험 값에 대한 $\log \bar{K} = f(\bar{\chi})$ 의 관계가 S곡선의 모양을 나타낸 것을 알 수 있다. 이들 실험 값에 대한 곡선의 모양이 3차식을 나타냄으로 식 (2.7)을 이용하여 정량적으로 표현하려면 적어도 3제곱과 4개의 매개변수가 필요한 것을 알 수 있다.

$$\log \bar{K} = y(3,0)(1-\bar{\chi})^3 + 3y(2,1)(1-\bar{\chi})^2\bar{\chi} + 3y(1,2)(1-\bar{\chi})\bar{\chi}^2 + y(0,3)\bar{\chi}^3 \quad (3.1)$$

여기서 계수의 값은 $y(3,0) = -4.39$, $y(2,1) = -6.30$, $y(1,2) = -4.04$, $y(0,3) = -6.44$ 이며 이들의 평균오차는 0.08이다. 이를 정리하면 다음과 같다.

$$\log \bar{K} = -4.39 - 5.73\bar{\chi} + 12.51\bar{\chi}^2 - 8.83\bar{\chi}^3 \quad (3.2)$$

Fig. 1에서 b의 직선은 매개변수를 최소로 하기 위해 실험 값에서 크게 벗어나지 않는 1차식의 형태로 데이터의 근사값을 나타낸 것이다. 그리고 식 (2.7)을 이용하여 정량적으로 표현하려면 2개의 매개변수가 필요한 것을 알 수 있으며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log \bar{K} = y(1,0)(1-\bar{\chi}) + y(0,1)\bar{\chi} \quad (3.3)$$

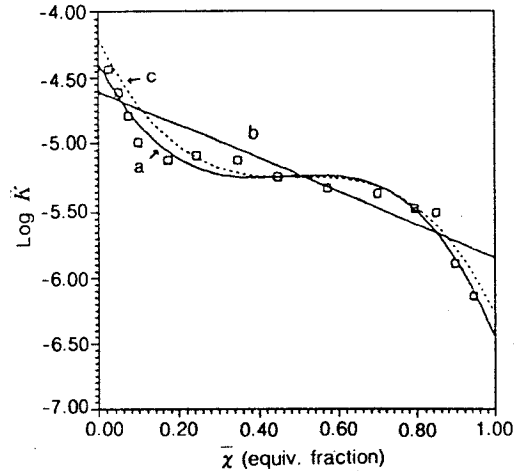


Figure 1. An example of $\log \bar{K} = f(\bar{\chi})$ ($C_{NaCl} = 1.0 \text{ mol/L}$) dependence approximated by different interpolation curves. The points are experimental data.

여기서 계수 $y(1,0) = -4.67$ 과 $y(0,1) = -5.90$ 이며 이들의 평균오차는 0.17이다. 이를 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\log \bar{K} = -4.67 - 1.23\bar{\chi} \quad (3.4)$$

또한 Fig. 1에서 c의 곡선은 매개변수를 줄이기 위해 $\bar{\chi} = 0.5$ 에서 직선 b와 공통점을 갖고 이 점에 대해 실험 값들이 대칭 관계에 있는 3차식으로 나타내었다. 그러므로 3개의 매개변수를 가지면서 식 (3.1)과 유사한 식으로부터 데이터의 근사값이 얻어졌다. 이 계수는 $y(3,0)$ 와 $y(1,2)$ 는 -4.20 이고, $y(2,1)$ 와 $y(0,3)$ 는 -6.28 이며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log \bar{K} = -4.20 - 6.24\bar{\chi} + 12.48\bar{\chi}^2 - 8.32\bar{\chi}^3 \quad (3.5)$$

그리고 3번째 매개변수는 $\bar{\chi} = 0.5$ 에서 $\log \bar{K}$ 값으로 -5.23 이며, 평균오차는 0.09이다.

이들 데이터들은 외형 평형상수를 계산하는데 사용된다. 식 (3.2)와 (3.4)로부터 $\bar{\chi}$ 에 따른 $p\bar{K}$ 값을 구할 수 있으며, NaCl의 농도가 1이고 $z=1$ 임으로 식 (2.6)을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\log \frac{\bar{\chi}}{1-\bar{\chi}} - \text{pH} - \log a_M + p\bar{K}(\bar{\chi}, C_M=1) = 0 \quad (3.6)$$

여기서 a_M 은 반대이온의 활동도로 C_M 으로 대체할 수 있으며 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\log \frac{\bar{\chi}}{1-\bar{\chi}} - \text{pH} - \log C_M + p\bar{K}(\bar{\chi}, C_M=1) = 0 \quad (3.7)$$

$$\log \frac{\bar{\chi}}{1-\bar{\chi}} - \text{pH} + p\bar{K}(\bar{\chi}, C_M=1) = 0 \quad (3.8)$$

식 (3.8)로부터 $\bar{\chi}$ 값에 따른 pH 값을 수치적으로 계산할 수 있다. 또한 계산된 전위차 적정곡선을 그리기 위한 g 값은 식 (2.8)을 이용해서 구할 수 있다. $z=1$ 임으로 식 (2.8)을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$g = E\bar{\chi} + V(10^{\text{pH}-14} - 10^{-\text{pH}}) \quad (3.9)$$

그러므로 식 (3.9)를 이용해서 pH에 따른 g 값을 계산하면 된다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 사용된 선들의 데이터를 이용하여 얻은 이론적인 전위차 적정곡선과 실험적인 데이터로부터 얻어진 전위차 적정곡선을 비교해 놓은 것이다. Fig. 2의 a, b, c는 각각 Fig. 1에서 a, b, c의 선에 대한 이론식을 사용하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 각각 선의 근사값들로부터 얻어진 전위차 적정곡선은 실험 데이터로 얻어진 전위차 적정곡선에서 크게 벗어나지 않은 것을 알 수 있다. 이들의 결과로부터 하나의 매개변수를 사용 (Fig. 1에서 b의 직선과 Fig. 2에서 b의 전위차 적정곡선을 비교할 때) 하여도 이온교환수지의 거동특성은 손상되지 않고 거의 정확하게 표현될 수 있음을 알 수 있다.

그러나 두 개 이상의 매개변수를 사용하면 정확도는 향상되나 매우 복잡해지고 더 많은 초기정보를 요하게 된다. 이러한 점에서 볼 때 $\log \bar{K} = f(\bar{\chi})$ 의 직선 근사값으로도 충분한 정밀도를 가질 수 있음을 알 수 있다. 또한 이들의 결과는 다른 지지 전해질의 농도에 대해서도 사용할 수 있음을 의미하게 된다.

Fig. 3과 4는 전해질의 농도에 따른 KB-4와 Fiban K-4의 $\bar{\chi}$ 에 대한 $\log \bar{K}$ 값을 나타낸 것이다. (점들은 실험데이터이고 직선은 한 개의 매개변수를 사용하여 계산한 것임). 그림에서 보는 바와 같이 지지 전해질의 농도가 감소함에 따라 $\bar{\chi}$ 에 대한 $\log \bar{K}$ 값이 평행의 직선을 이루면서 작아지는 것을 알 수

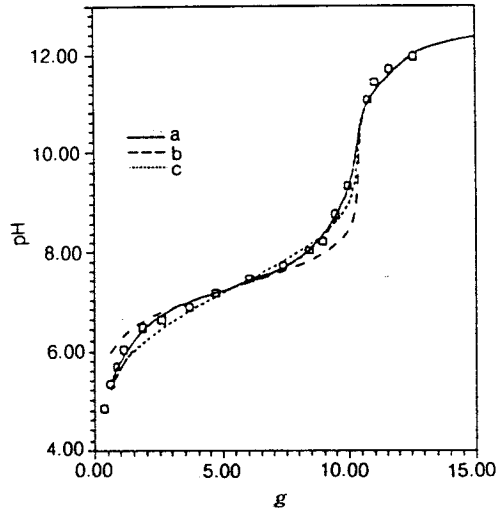


Figure 2. Comparison of experimental data on potentiometric titration with computed data obtained using different approximations in Fig. 1.

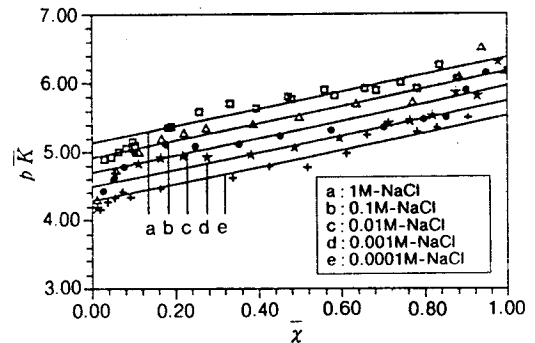


Figure 3. $p\bar{K} = f(\bar{\chi})$ dependencies approximated by a set of straight lines by Eq. (3.8) with coefficients given in Table 1 for ion exchanger KB-4 in system (NaOH, NaCl).

있으며, 지지 전해질의 농도에 전위차 적정곡선이 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 5와 6은 지지 전해질의 농도에 따른 KB-4와 Fiban K-4의 이온교환수지의 전위차 적정곡선을 식 (2.7)을 사용해서 얻어진 값과 실험에 의해 얻어진 곡선을 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 실험 값과 계산 값이 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 지지 전해질의 농도가 낮은 경우 이론 값과 실험 값이 약간의 차이를 보이는 것은 알 수 있

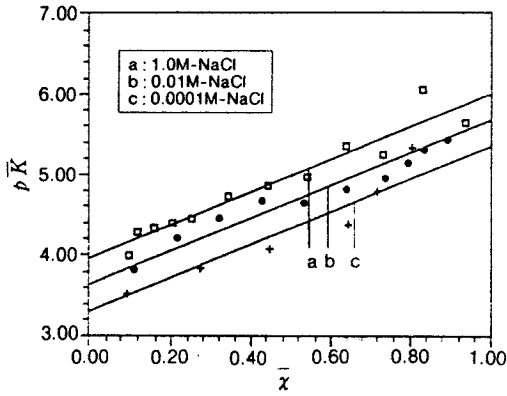


Figure 4. $p\bar{K} = f(\bar{\chi})$ dependencies approximated by a set of straight lines by Eq. (3.8) with coefficients given in Table 1 for ion exchanger fiban K-4 in system (NaOH, NaCl).

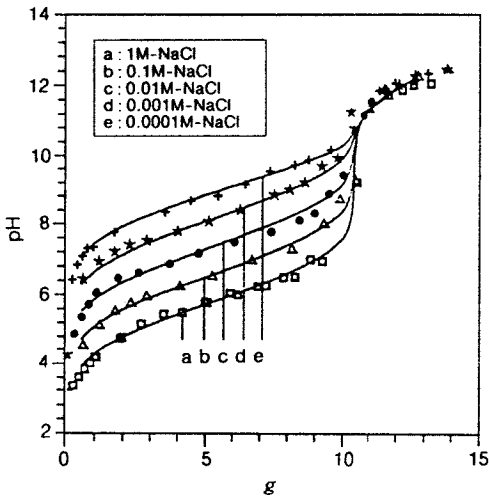


Figure 5. Potentiometric titration curves for ion exchanger KB-4. The points are experimental data.

다. 이는 지지 전해질의 농도가 낮은 용액에 첨가되는 NaOH의 양에 비해 카르복실산의 H^+ 이온의 해리도가 낮아지기 때문에 상대적으로 pH가 높게 나타나는 것으로 생각된다. 그러므로 전위차 적정곡선은 이온교환수지에 대한 지지 전해질의 몰수가 평형용액의 pH와 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있다.

산성도 함수와 1차 근사값, $p\bar{K}$ 와 이온교환수지의 중화도 ($\bar{\chi}$) 사이의 관계를 경험식으로 표시할 때 다음과 같이 표시할 수 있다.^{14,15}

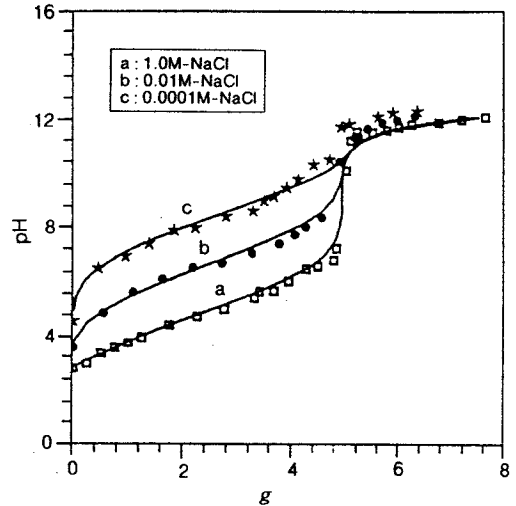


Figure 6. Potentiometric titration curves for ion exchanger fiban K-4. The points are experimental data.

$$pK(\bar{\chi}, C = \text{const.}) = pK^0 + \Delta p\bar{K}(\bar{\chi} - 1/2) \quad (3.10)$$

여기서 pK^0 은 $H^+ - M^{2+}$ 이온교환 열역학적 평형상수로써 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$pK^0 = \int_0^1 p\bar{K} d\bar{\chi} \quad (3.11)$$

이 선형의 근사값은 산술중앙과 같다.

$$\text{즉 } pK^0 = 1/2(p\bar{K}_{\bar{\chi}=1} + p\bar{K}_{\bar{\chi}=0}) = p\bar{K}_{\bar{\chi}=1/2} \quad (3.12)$$

$\Delta p\bar{K}$ 는 완전한 중화와 제로 중화도 사이의 이온교환평형계수의 차로서,

$$\Delta p\bar{K} = p\bar{K}_{\bar{\chi}=1} - p\bar{K}_{\bar{\chi}=0} \quad (3.13)$$

이는 중화도에 따른 $p\bar{K}$ 의 변화를 나타낸다.

Fig. 7과 8에는 $\bar{\chi}$ 가 일정할 때 지지 전해질의 농도에 따른 KB-4와 Fiban K-4의 이온교환수지에 대한 $\log \bar{K}$ 값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 $\log \bar{K}$ 와 $\log C_{NaCl}$ 의 관계가 $10^{-4} \sim 10^0$ mol/L의 농도 범위 내에서 직선으로서 나타났다. 기울기는 고정된 $\bar{\chi}$ 에서 1차식의 근사값으로 경험식은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

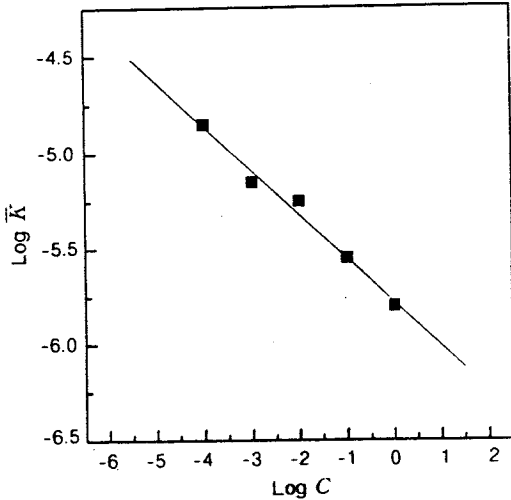


Figure 7. The dependency $\log \bar{K}$ on different concentrations of supporting electrolytes (NaCl) for ion exchanger KB-4.

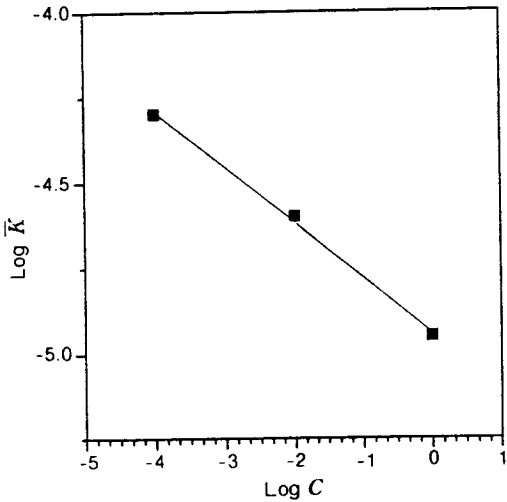


Figure 8. The dependency $\log \bar{K}$ on different concentrations of supporting electrolytes (NaCl) for ion exchanger Fiban K-4.

$$p\bar{K}(\bar{\chi} = \text{const}, C_M) = pK^0 + b \log C_M \quad (3.14)$$

여기서 b 는 C_M 농도의 변화에 의한 $p\bar{K}$ 의 보정값이다. 식 (3.14)에서 보는 것처럼 $p\bar{K}(\bar{\chi}, C_M) = 0$ 에 대한 직선의 근사값은 중화점에서 이온교환 계의 특성을 설명하는데 있어 충분한 정확도를 제공한다.

이는 $p\bar{K}(\bar{\chi}, C_M) = 0$ 에 대한 일차 다항식에 해당하기 때문에 이를 첫째 근사값이라 한다. 더욱 정확한 근사값 역시 가능하나 이는 복잡하고 현실적이지 못하기 때문에 종합적으로 $p\bar{K}(\bar{\chi}, C_M) = 0$ 을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$p\bar{K}(\bar{\chi}, C_M) = pK^0 + \Delta p\bar{K}(\bar{\chi} - 1/2) + b \log C_M \quad (3.15)$$

여기서 pK^0 , $\Delta p\bar{K}$, b 는 이온교환수지의 산-염기 세기의 파라미터로서 단순한 실험 값으로부터 얻을 수 있다. 또한 이 값들은 이온교환수지의 특성을 결정해 준다. Table 1은 KB-4와 Fiban K-4 이온교환수지들의 산성 매개변수 값을 계산한 것이다. 식 (3.15)으로 계산된 $p\bar{K}$, $\bar{\chi}$, C_M 의 관계는 Fig. 3과 4에 직선으로 표시되었다. 식 (2.6), (2.7), (2.8)과 함께 식 (3.15)은 지지 전해질의 여러 다른 농도에서 전위차 적정곡선을 계산하는데 사용되었다. 실험 데이터와 계산된 데이터 사이의 일치성은 Fig. 5와 6에서 보는 바와 같이 잘 나타나 있다.

그러므로 식 (2.6), (2.7), (2.8) 그리고 (3.15)은 매개변수 (pH , C_A , $\bar{\chi}$ 또는 g)들의 계산이나 이온교환수지의 전위차 적정곡선의 정량적인 표현을 위해 사용될 수 있는 계를 형성한다. 즉 pH , C_A , $\bar{\chi}$ 또는 g 같은 변수들 상호간의 관계로서 이온교환수지/용액 계에서 이온교환수지의 특성을 예측하도록 해준다. 만일 어느 다른 두 개의 매개변수들 (pH , C_A , $\bar{\chi}$ 또는 g 중에)이 주어진다면 위 식들은 이온교환능, 반대이온과 반대이온의 전하의 영향 그리고 이온교환수지의 팽윤, 반대이온에 대한 이온교환수지의 친화력의 영향을 설명해 준다. 다시 말해서 산성 매개변수의 결정을 위해 요구되는 실험데이터의 양은 매우 줄어들게 된다. 그러므로 전위차 적정곡선 없이도 이온교환수지의 특성을 예측할 수 있다. 만일 이온교환능을 안다면 pK^0 , $\Delta p\bar{K}$, b 를 결정하기 위해 단지 $pH - \bar{\chi} - \log C_M$ 에 대한 3개의 실험데이터로도 이온교환수지의 특성을 예측할 수 있다. 만일 새로운 이온교환수지의 특성을 알고자 하면 이온교환수지의 이온교환능을 결정하기 위해 하나의 전위차 적정곡선을 높은 지지 전해질의 농도 ($C_M = 1 \text{ M}$)에서 얻고 (E , pK^0 와 $\Delta p\bar{K}$ 를 얻기 위해), 다른 지지 전해질의 농도에서

Table 1. Acidity Parameters of Carboxylic Ion Exchangers

ion exchanger	pK^0	$\Delta p\bar{K}$	b
KB-4	5.76	1.23	0.21
Fiban K-4	4.85	1.97	0.16

한 점의 전위차 적정 (pK^0 , b 를 얻기 위해)을 하면 된다. 즉 이 방법은 최소의 실험 데이터로부터 산성 매개변수의 값을 결정하고 실질적으로 새로운 이온교환수지의 특성을 결정하는 연산 (algorithm)으로 유용하게 쓸 수 있다.

결 론

본 연구는 실험을 통하여 얻은 전위차 적정곡선으로부터 특성 매개 변수를 구하는 공통된 계산식을 얻기 위한 연구로 다음과 같은 결론을 얻었다. 일반 전해질과 같이 일정한 해리상수를 사용하여 이온교환수지의 적정곡선을 설명할 수 없기 때문에 이온교환수지에 맞는 특성들을 고려한 외형평형상수를 도입하였다. 또한 이온교환수지의 이론과 실제의 편차를 줄이기 위해 H^+ 이온과 적정이온의 이온교환의 특별한 경우로서 전위차 적정곡선을 구하였고, 이 접근 방법으로부터 이온교환수지에 대한 수소의 친화력, 지지 전해질 용액의 농도와 중화도의 함수로서 이온교환수지의 산성도 함수를 수식화하였다. 특히 이 함수의 상수로서 이온교환수지의 특성을 결정하는 3개의 산성 매개변수를 정의하였다. 또 이것을 검증하기 위해 KB-4와 Fiban K-4 이온교환수지의 실험을 통하여 이들 실험 데이터로부터 이론을 검증하였다. 이들 수식과 매개변수들을 이용하여 이온교환수지의 산성특성을 나타내는 전위차 적정곡선을 쉽게 얻을 뿐 아니라 최소의 실험 데이터로 이온교환수지의 특성을 얻을 수 있는 가능성을 제시하였다.

사용기호

- a : activity
- b : correction for the apparent constant shift with changing supporting electrolyte
- C : concentration of supporting electrolyte (mol/L)
- f : activity coefficient

- i, j : constant
- g : number of moles of alkali to 1g of ion exchanger
- E : exchange capacity (meq/g)
- K : equilibrium constant
- \bar{K} : apparent equilibrium constant
- pK^0 : thermodynamic constant of ion exchanger
- $\Delta p\bar{K}$: difference of the apparent equilibrium constant at complete and zeroth neutralization of the ion exchanger
- V : solution volume, mL/g of ion exchanger
- $\bar{\chi}$: equivalent fraction
- z : ion charge

참 고 문 헌

1. F. Helfferich, "Ion Exchanger", ed. by J. A. Marinsky, vol. 1, p. 81, McGraw-Hill Book Co., New York, 1960.
2. W. Z. Kern, *Biochem. Z.*, **301**, 338 (1939)
3. L. Gustafson, H. F. Fillius, and R. Kunin, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, 221 (1970).
4. R. Kunin and S. Fisher, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2275 (1962).
5. V. S. Soldatov, *J. Phys. Chem.(USSR)*, **42**, 2287 (1968).
6. V. S. Soldatov, "Simple Ion Exchange Equilibria", ed. by H. B. Malaxova, p. 162, Nauka i Technika, Minsk, 1972.
7. A. Katchalsky and P. Spitnik, *J. Polym. Sci.*, **4**, 432 (1947).
8. H. P. Gregor, M. J. Hamilton, J. Becher, and F. Bernstein, *J. Chem. Soc.*, **59**, 874 (1955).
9. V. S. Soldatov, *Dokl. Akad. Nauk(USSR)*, **314**, 664 (1990).
10. V. S. Soldatov, *Reactive Polym.*, **19**, 105 (1993).
11. V. S. Soldatov, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2605 (1995).
12. V. S. Soldatov, Z. I. Sosinovich, and T. I. Kim, *J. Phys. Chem.(Russia)*, **70**, 7 1332 (1996).
13. V. S. Soldatov, Z. I. Sosinovich, and T. I. Kim, *J. Phys. Chem.(Russia)*, **70**, 1503 (1996).
14. V. S. Soldatov, *Dokl. Akad. Nauk Belarus*, **39**, 48 (1995).
15. V. S. Soldatov, *Dokl. Akad. Nauk Russia*, **343**, 350 (1995)