

전위차 적정법을 이용한 인산형 양이온교환수지의 특성 계산

김 태 일[†] · 손 원 근*

충남대학교 화학공학공학과, *충남대학교 고분자공학과
(1999년 5월 19일 접수, 1999년 8월 25일 채택)

The Characteristic Calculation of a Phosphoric Acid Ion Exchanger using the Potentiometric Titration

T. I. Kim[†] and W. K. Son*

Department of Chemical Engineering, *Department of Polymer Science & Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received May 19, 1999; accepted August 25, 1999)

요약: 인산형 양이온교환수지 특성 계산과, 이온교환수지의 전위차 적정곡선의 형태에 따른 정확한 이온교환용량을 결정할 수 있는 방법을 알아보았다. 이온교환수지는 divinylbenzene 4%로 가교화된 polystyrene 공중합체를 인산화한 것으로 이온교환용량이 5.7 meq/g이다. 인산형 양이온교환수지는 직선의 식으로 설명할 수 있었고, 직선 기울기로부터 적정시 zero중화와 완전중화사이의 평형상수 음의 대수(pK) 값의 차이 ΔpK 의 값을 구할 수 있었으며, $\chi = 0.5$ 에서 얻어진 실험 및 이론의 pK 값이 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 이온교환수지의 전위차 적정곡선은 NaOH나 Ba(OH)₂로 적정할 때 χ 의 변화에 따른 pK 의 실험 값과 계산 값이 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 전위차 적정곡선의 변곡점은 원자가가 1가인 이온보다는 2가 이온이 크게 변화되는 것을 알 수 있었으며, g 값과 도함수 $\partial pH/\partial g$ 의 관계를 Lorentz함수로서 나타내어 더욱 정확한 이온교환용량을 결정할 수 있었다.

Abstract: We calculated the characteristics of a phosphoric cation exchanger and studied on an accurately computable method to determine the ion exchange capacity for type of potentiometric titration curve. The ion exchanger was prepared by phosphorylation of a styrene-divinylbenzene copolymer with 4% crosslinking. The ion exchange capacity is 5.7 meq/g. The experimental pK values versus χ in phosphoric cation exchanger can be expressed as a linear equation. The ΔpK values were obtained from the slope of linear equation. The ΔpK values are the differences of antilogarithms(pK) values of the apparent equilibrium constant at complete and zeroth neutralization of the ion exchanger. Also the experimental pK values at $\chi = 0.5$ were accorded well with theoretical data. And when it is titrated with NaOH and Ba(OH)₂ solutions, a good agreement between experimental and theoretical pK values for various χ was seen in all the potentiometric titration curves. We knew that the inflection point of potentiometric titration curve in the case of divalent ions are changed much large than that for monovalent ions. If the relation between g values and $\partial pH/\partial g$ was plotted to the Lorentz distribution curve, ion exchange capacity can be accurately evaluated.

Keywords: ion exchanger, phosphoric ion exchanger, potentiometric titration, equilibrium constant

1. 서 론

현재에 사용되고 있는 흡착제는 물리적 흡착제와 화학적 흡착제로 나눌 수 있다. 물리적 흡착제는 오래 전부터 사용되고 있는 일반적인 흡착제로서는 활성탄이나 제올라이트 등과 같은 무기물이 주류이지만 암모니아 가스, 황화수소, 질소 산화물 등의 유해가스에 대한 흡착능력이 극히 낮을 뿐만 아니라, 이들의 흡착제는 입상이기 때문에 성형 가공면에서 한계가 있다[1,2]. 따라서 이러한 단점을 보완하고 흡착능력이 우수한 재료를 개발하기 위하여 화학적 방법으로 고분자에 관능기를 도입한 이온교환수지나 chelating resin(CR)를 합성하여 중금속 및 공해물질을 제거하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다[3-6]. 이온교환수지나 CR는 회수 및 반복사용이 용이하고, 화학적으로 안정하며, 고분자 매트릭스에 대

한 작용기들을 보호할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 널리 사용되고 있다. 이러한 이온교환수지는 전해질의 일종으로 이들의 이온교환용량을 결정하기 위해 전위차 적정(potentiometric titration)법을 가장 많이 사용하고 있다. 강산성 양이온수지나 강염기성 음이온교환수지에 대한 전위차 적정곡선의 변곡점이 명확하게 나타나기 때문에 정확한 이온교환용량을 측정할 수 있다. 그러나 약산성 양이온교환수지나 약염기성 음이온교환수지의 경우 일정한 평형상수를 갖지 못하고 전해질의 농도에 따라 변하기 때문에 불분명한 변곡점을 나타냄으로 정확한 이온교환용량을 측정하기가 어렵다. 그러므로 약산성 양이온교환수지나 약염기성 음이온교환수지의 이온교환용량을 결정하는데 있어서 산·염기 적정법을 이용하고 있으나 정확하지 못하다[7-10].

본 연구실에서는 카르복실 약산성 양이온교환수지의 중화적정을 통해 $\log K$ 와 지지전해질의 농도($\log C$)가 선형의 관계를 갖고 있는 것을 확인하였고, 이들로부터 이온교환수지/용액 계에서의 특성 매개변수인 pK (평형상수의 음의 대수), ΔpK (적정시 zero중화와

[†] 주 저자 (e-mail: tikim@hanbat.chungnam.ac.kr)

완전중화사이의 pK 값의 차), 전해질의 농도, 원자가, 이온교환수지에 대한 용액의 부피 등에 대한 관계식을 얻은바 있으며, 또한 특성매개변수에 따른 최적의 전위차 적정곡선을 얻을 수 있는 방법을 알아내었다. 그리고 실험에 의한 이온교환수지의 전위차 적정곡선과 정확하게 일치하는 것을 확인하여 이미 보고한 바 있다[11,12].

그러므로 본 연구에서는 카르복실형 양이온교환수지에서 얻어진 관계식을 인산형 양이온교환수지에 적용시켜 보았으며, 이온교환수지의 전위차 적정곡선의 형태에 따른 정확한 이온교환용량을 결정할 수 있는 방법을 알아보려 한다.

2. 실험

2.1. 재 료

본 연구에 사용한 이온교환수지는 백러시아 국립과학원 물리·유기화학 대학의 고분자 합성실에서 제조된 인산형 이온교환수지로 divinylbenzene 4%로 가교화된 polystyrene 공중합체(이하; PI-4)이며 이온교환용량과 팽윤값이 각각 5.7 meq/g, 0.59 H₂O/g인 구상 이온교환수지이다. 또한 HCl, NaOH과 Ba(OH)₂ 표준용액은 특급시약을 사용하였으며, 그 밖의 NaCl, BaCl₂, 완충용액 등은 특급 및 일급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. 전위차 적정실험

PI-4의 이온교환능을 측정하기 위해 0.5 N의 HCl과 NaOH용액으로 3회 반복 흡·탈착을 한 후 H-form으로 만들어 충분히 세척하였다. 그리고 이들의 흡착능을 결정하기 위해 알칼리 수용액에 넣은 후 평형에 도달하도록 3일동안 방치하였다. 상등액 10 mL를 취한 후 눈금이 0.02 mL의 마이크로 뷰렛을 사용하여 0.1 N의 NaOH 표준용액으로 적정하였으며, 이때 적정오차는 ± 0.02 mL 이하였다. 또한 NaCl과 BaCl₂의 지지전해질에 대한 이온교환 특성 영향을 알아보기 위해 지지전해질의 농도를 1.0, 10^{-1} , 2.5×10^{-2} , 2.0×10^{-3} mol/L로 달리한 후 평형에 도달하도록 3일 동안 방치하였다. 그리고 이들 평형용액의 상등액을 분취하여 log pK 의 변화를 측정하였다.

2.3. 이온교환용량 결정

전위차 적정법으로 정확한 이온교환용량을 결정하기 위해서는 전위차 적정곡선의 변곡점이 얼마나 명확한가에 의해 오차를 줄일 수 있다. 약산성 양이온교환수지의 경우 전위차 적정곡선의 변곡점이 최적의 적정조건에서도 명확하지 않거나 나타나지 않을 경우가 있다. 이와 같은 경우 전위차 적정곡선의 변곡점의 위치를 결정하는데 있어 부정확성에 따른 이온교환용량의 오차가 크게 된다. 오차를 줄이기 위해 전위차 적정곡선의 변곡점 주위의 10~12개의 g 값과 도함수 $\partial pK/\partial g$ 의 관계로부터 이온교환용량의 값을 결정한다.

3. 결과 및 고찰

전위차 적정곡선 : 인산형 양이온교환수지인 PI-4의 중화 적정시 NaCl과 BaCl₂의 여러 가지 농도에 대해 알칼리의 몰수(x)에 따른 pK 값을 Figure 1과 2에 나타내었다. 이들 모든 경우는 카르복실산 양이온교환수지에서와 마찬가지로 (3.1)와 같은 직선의 식으로 설명할 수 있다[11].

$$pK = pK_{x=0} + \Delta(pK)x \quad (3.1)$$

Figure 1과 2의 직선 기울기로부터 ΔpK 의 값을 구하였고, $x = 0.5$ 에서 실험에 의해 얻어진 pK 값과 (3.1)식을 이용하여 내삽법

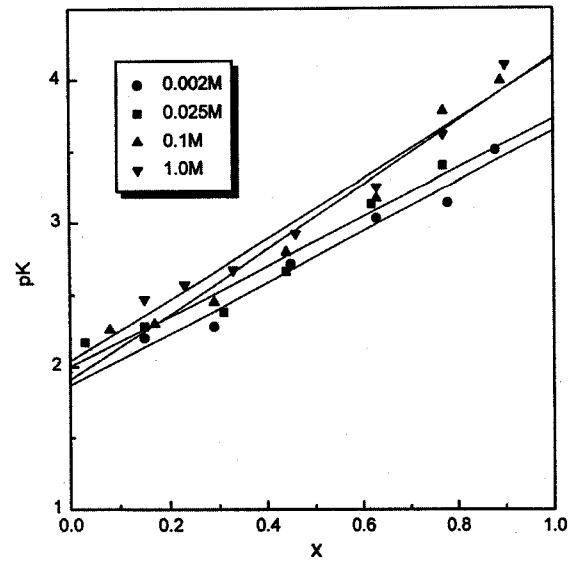


Figure 1. $pK = f(x)$ dependencies approximated by a set straight lines by Eq. (3.1) with coefficients for phosphoric acid ion exchanger IP-4 in NaCl solution systems.

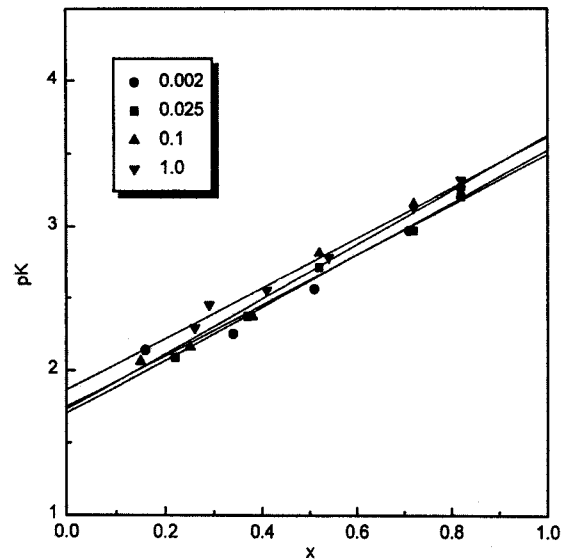


Figure 2. $pK = f(x)$ dependencies approximated by a set of straight lines by Eq. (3.1) with coefficients for phosphoric acid ion exchanger IP-4 in BaCl₂ solution systems.

(interpolation)으로 계산된 pK 값을 Table 1에 비교하여 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 pK 의 크기는 전해질의 농도가 증가함에 따라 약간씩 증가하는 것을 알 수 있고, 실험 값과 이론 값이 잘 일치하는 것을 알 수 있으며, ΔpK 경우 규칙적인 변화가 없는 것을 알 수 있다. ΔpK 는 중화적정에서 전위차 적정곡선의 모양을 이상적인 형태로 만들어 줄 수 있는 척도임으로 그다지 중요하지 않다. 전해질의 농도에 따른 ΔpK 값의 차가 그다지 크지 않으므로 전위차 적정곡선의 형태를 크게 바꾸지 못할 것으로 생각된다. 그러므로 NaOH과 Ba(OH)₂의 적정에서 모든 농도에 대한 하나의 중간 값으로 ΔpK 를 사용할 수 있으며, 이들은 각각 1.968와 1.805이다. 또한 pK 와 이온교환수지의 중화도(x) 사이의 관계를 경험식으로 표시할 때 다음과 같이 표시할 수 있다[13,14].

Table 1. Constants of (3.1) Equation for Various Concentration

Electrolytes	C (mol/L)	ΔpK	pK_{ex}	pK_{in}
NaCl	0.002	1.78	-2.74	-2.75
	0.025	1.73	-2.82	-2.87
	0.1	2.25	-2.91	-3.03
	1.0	2.11	-2.98	-3.09
BaCl ₂	0.002	1.75	-2.62	-2.62
	0.025	1.82	-2.62	-2.61
	0.1	1.90	-2.69	-2.68
	1.0	1.75	-2.74	-2.74

pK_{ex} : experimental pK value at $x = 0.5$

pK_{in} : interpolation pK value of (3.1) equation at $x = 0.5$

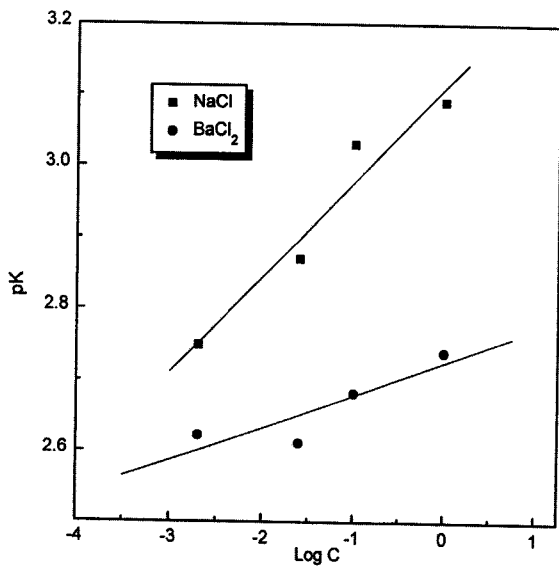


Figure 3. pK versus logarithm of the counterion molarity for different titration media on IP-4 of phosphoric acid ion exchanger.

$$pK(x, C = \text{const.}) = pK^0 + \Delta pK(x - 1/2) \quad (3.2)$$

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

$$pK^0 = \int_0^1 pK dx \quad (3.3)$$

이 선형의 근사값은 산술중량과 같다.

$$pK^0 = 1/2(pK_{x=1} + pK_{x=0}) = pK_{x=1/2} \quad (3.4)$$

또한 중화도가 일정하고 C_M 의 변화에 따른 pK 의 변화는 Figure 3에 나타내었으며, $pK = f(\log C_M)$ 의 관계 또한 직선을 나타냄으로 (3.5)식과 같이 표현 할 수 있다.

$$pK(x = \text{const}, C_M) = pK^0 + b \log C_M \quad (3.5)$$

여기서 b 는 C_M 농도의 변화에 의한 pK 의 보정 값으로 직선의 기울기가 된다. (3.2)식과 (3.5)식으로부터 중화도(x)와 C_M 의 변화에 따른 pK 값의 변화를 다음과 같이 표현할 수 있다.

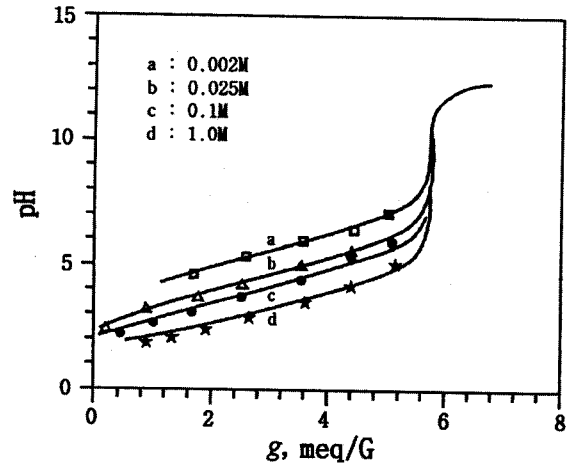


Figure 4. Potentiometric titration data for ion exchanger IP-4 in various concentrations of NaCl. The points are experimental data.

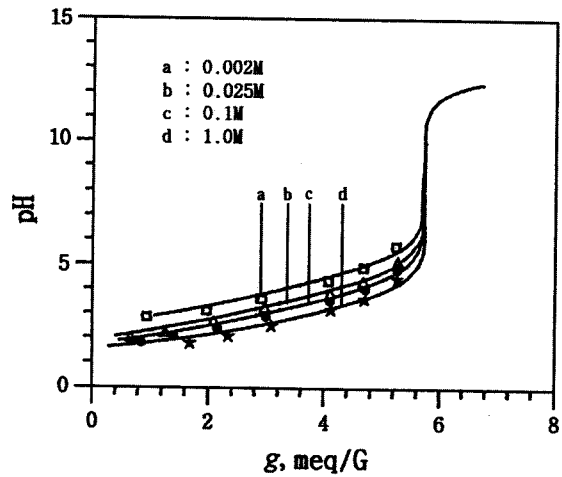


Figure 5. Potentiometric titration data for ion exchanger IP-4 in various concentrations of BaCl₂. The points are experimental data.

$$pK(x, C_M) = pK^0 + \Delta pK(x - 1/2) + b \log C_M \quad (3.6)$$

그러므로 NaOH나 Ba(OH)₂로 적정할 때 $pK(x)$ 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$pK = 3.090 + 0.13 \log C_{Cl^-} + 1.968(x - 1/2) \quad (3.7)$$

$$pK = 2.740 + 0.05 \log C_{Cl^-} + 1.805(x - 1/2) \quad (3.8)$$

PI-4의 이온교환수지를 NaOH나 Ba(OH)₂로 적정할 때 x 의 변화에 따른 pK 의 변화를 실험 값(점)과 (3.7), (3.8)식으로부터 얻어진 전위차 적정곡선을 Figure 4와 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 잘 일치하는 것을 알 수 있으며, NaOH과 Ba(OH)₂의 용액으로 적정할 때 특성 매개변수들은 $pK^0_{Na} = 3.09$, $\Delta pK_{Na} = 1.97$, $b_{Na} = 0.13$ 과 $pK^0_{Ba} = 2.74$, $\Delta pK_{Ba} = 1.81$, $b_{Ba} = 0.047$ 이 있다. 그러므로 ΔpK 과 b 는 카르복실산 양이온교환수지에서 얻은 것과 매우 유사한 것을 알 수 있다. 그러므로 단일 관능기를 갖는 이온교환수지들에 대해 이들의 값이 각각 2와 0.2로 약산성 양이온교환수지에서는 모두 비슷하다는 것을 알 수 있다.

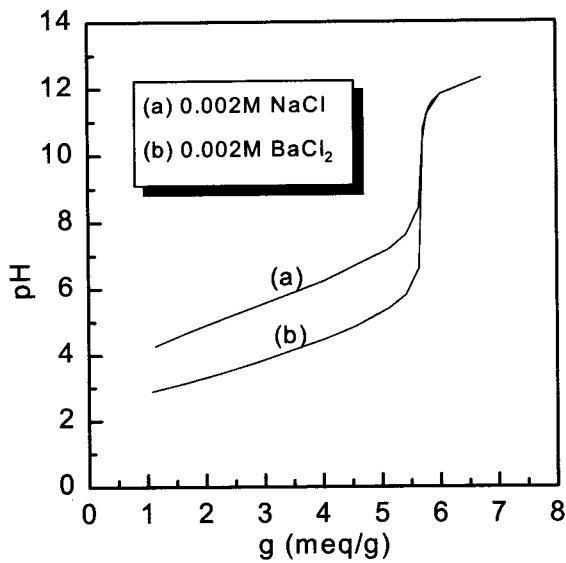


Figure 6. Potentiometric titration data for ion exchanger IP-4 in 0.002 M solution of NaCl and BaCl₂.

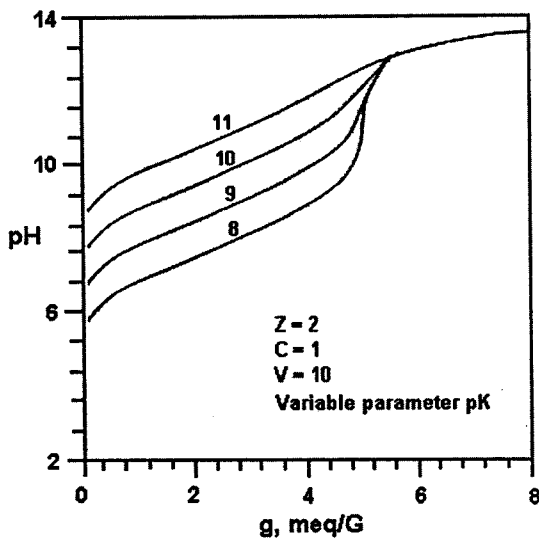


Figure 7. Influence of parameter pK on the shape potentiometric titration curves at the optimal conditions of the titration obtained by computer simulation.

NaCl 및 BaCl₂의 지지전해질의 농도를 0.002 M로 일정하게 하고 NaOH와 Ba(OH)₂의 용액으로 적정하였을 때 전위차 적정곡선의 실험 값(점)과 이론적 계산 값을 비교하여 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전위차 적정곡선의 변곡점은 원자가가 1가인 이온보다는 2가 이온이 변곡점에서 크게 변화되는 것을 알 수 있다. 그러므로 전위차 적정곡선은 적정이온의 원자가가 증가함에 따라 더욱 명확하게 나타나는 것을 알 수 있다.

3.1. 이온교환용량 결정

이온교환수지는 지지전해질의 농도, 평형용액의 부피, 적정이온의 전하 등에 따라 전위차 적정곡선의 변곡점이 변하지만, 명확하지 않은 경우가 있기 때문에 정확한 이온교환용량을 결정하기가 어렵다. 그러므로 g 값과 $\partial pH/\partial g$ 의 관계를 Lorentz함수로서 나타내어 변곡점의 형태를 결정할 수 있다. Figure 7은 카복실산 약

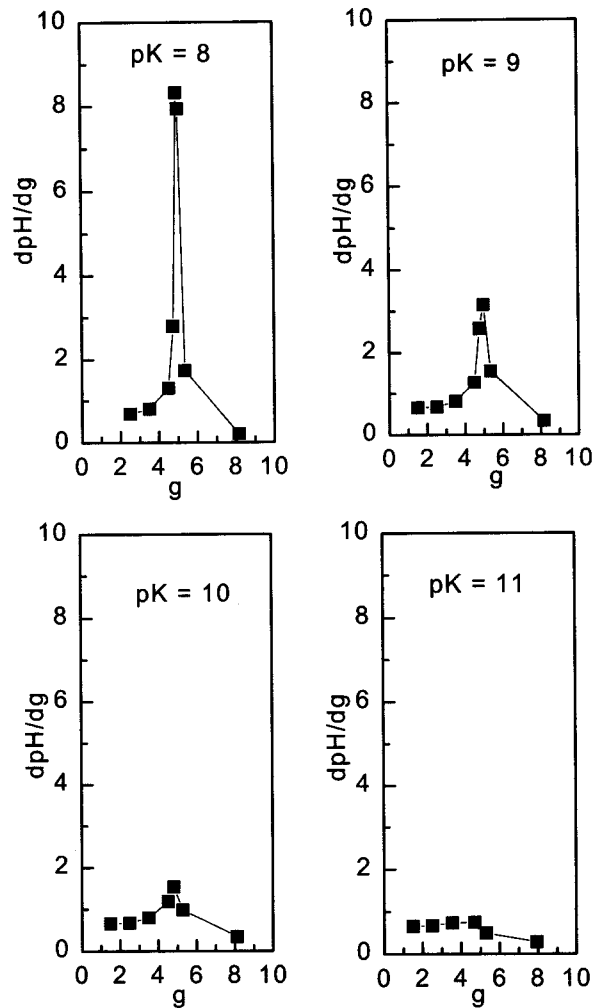


Figure 8. Differential of the potentiometric titration curves presented in Figure 7. Lines are Lorentz function fitted to the points obtained by computer simulations.

Table 2. Parameters of Lorentz Equation ($\partial pH/\partial g = f(g)$)

pK	g_{max}	Δg	H	E- g_{max}	H/ Δg
8	4.99	0.35	10.90	0.01	31.14
9	4.94	0.61	3.31	0.06	5.43
10	4.75	1.25	1.11	0.25	0.89
11	3.19	8.59	1.04	1.81	0.12

pK : equilibrium constant, g_{max} : g value of maximum peak,

Δg : the width at half $\partial pH/\partial g$ value of peak,

H: $\partial pH/\partial g$ value of peak, E : true capacity

산성 양이온교환수지에서 얻어진 특성식을 이용하여 pK 값에 따른 전위차 적정곡선을 나타낸 것으로 pK 값이 증가함에 따라 변곡점이 불분명한 것을 알 수 있다. 이때 실제 이온교환용량은 5 meq/g이다. 이들의 변곡점의 형태에 따른 정확한 이온교환용량의 결정여부를 알아보기 위해 Lorentz함수를 이용하여 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8에서 보는 바와 같이 pK 값이 증가함에 따라 변곡점의 형태가 불분명한 것을 알 수 있으며, 정확한 이온교환용량을 결정하기가 어려운 것을 알 수 있다. 여기서 피크의 너비에 대한 높이

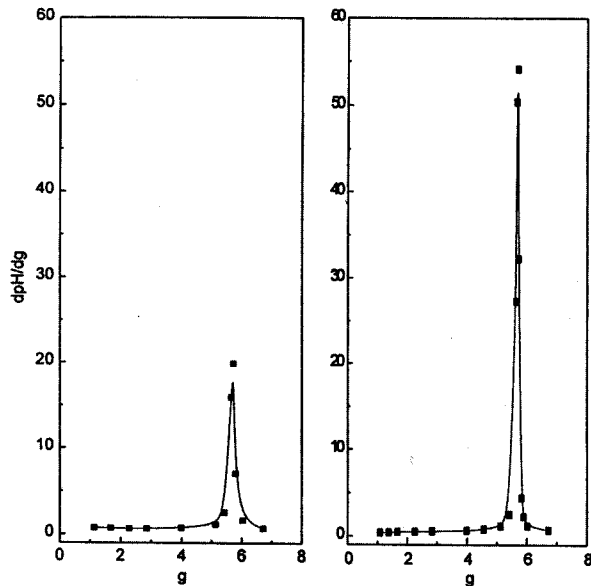


Figure 9. Differential of the potentiometric titration curves presented in Figure 6. Lines are Lorentz function fitted to the points obtained by computer simulations with parameters given in Table 2.

의 관계는 변곡점의 형태에 따른 이온교환수지의 흡착능을 결정할 때 불확실성의 척도가 된다. Figure 8의 곡선의 형태에 따른 파라미터를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 pK 가 8과 9에서는 각각 ± 0.01 과 ± 0.06 meq/g까지 정확하게 이온교환능을 결정할 수 있지만, pK 가 10일 때는 ± 0.25 meq/g로 오차가 커진다. 그러나 $pK = 11$ 이면 이온교환용량 값의 정확성이 떨어지기 때문에 전위차 적정방법으로 이온교환 흡착능을 결정할 수 없다.

Figure 6에서 얻어진 전위차 적정곡선의 g 값과 도함수 $\partial pH/\partial g$ 의 관계를 Lorentz함수로서 Figure 9에 나타내었다. Figure 9에서 보는 바와 같이 최대 값에서의 g 값이 전위차 적정곡선의 변곡점에 해당하는 것으로 이온교환수지의 이온교환용량이 되며, $\partial pH/\partial g$ 의 값이 증가함에 따라 전위차 적정곡선의 변곡점이 더욱 명확해지는 것을 알 수 있다. 이들의 결과로부터 counter-ion의 원자수가 1인 것보다는 2인 것이 더욱 명확하게 이온교환용량을 결정할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 카르복실산 약산성 양이온교환수지에서 얻어진 관계식을 인산형 양이온교환수지에 적용시켜 보았으며, 이온교환수지의 전위차 적정곡선의 형태에 따른 정확한 이온교환용량을 결정할 수 있는 방법을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 인산형 양이온교환수지는 카르복실산 약산성 양이온교환수지와 마찬가지로 직선의 식으로 설명할 수 있었고, 직선 기울기로부터 ΔpK 의 값을 구할 수 있었으며, $x=0.5$ 에서 얻어진 실험 및 이론의 pK 값이 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 또한 pK 값의 크기는 전해질의 농도가 증가함에 따라 약간씩 증가하는 것을 알 수 있었으며, NaOH나 $Ba(OH)_2$ 로 적정할 때 x 의 변화에 따른 pK 의 실험 값과 이론 식으로부터 얻어진 전위차 적정곡선이 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 전위차 적정곡선의 변곡점은 원자수가 1가인 이온보다는 2가 이온이 크게 변화되는 것을 알 수 있었으며, g 값과 도함수 $\partial pH/\partial g$ 의 관계를 Lorentz함수로서 나타내면 더욱 정확한 이온교환용량을 결정할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. Kaneko, S. Ozeki, and K. Inouye, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1351 (1985).
2. J. M. Goupil, J. F. Hemidy, and D. Cornet, *Zeolites*, 2, 47 (1982).
3. N. Toshima, H. Asanuma, K. Yamaguchi, and H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 563 (1989).
4. G. Tuenter, W. F. van Leeuwen, and J. M. Leo, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 633 (1986).
5. S. Yoshkado et al., *Solid State Ionics*, 9/10, 1305 (1983).
6. S. Yoshkado et al., *Solid State Ionics*, 40/41, 142 (1992).
7. L. Gustafson, H. F. Fillius and R. Kunin, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9, 221 (1970).
8. R. Kunin and S. Fisher, *J. Phys. Chem.*, 66, 2275 (1962).
9. V. S. Soldatov, *J. Phys. Chem. (USSR)*, 1, 42, 2287 (1968).
10. V. S. Soldatov, *Nauka Tech. (Minsk)*, 162 (1972).
11. T. I. Kim, T. S. Hwang, W. K. Son, D. M. Choi, I. S. Oh, and V. S. Soldatov, *Polymer (Korea)*, 23, 5 (1999).
12. V. S. Soldatov, *Dokl. Akad. Nauk (USSR)*, 314, N3, 664 (1990).
13. V. S. Soldatov, *Reactive Polym.*, 19, 105 (1993).
14. V. S. Soldatov, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2605 (1995).