

Monocationic Zeolite 懸濁液의 光學的 特性

姜 信 正 · 崔 炬

慶北大學校 農科大學 農化學科
(1985년 10월 29일 수리)

The Optical Properties of Monocationic Zeolite Suspensions

Shin-Jyung Kang and Jyung Choi

The Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook
National University, Taegu, Korea

Abstract

The optical properties of monocationic zeolite suspension adsorbed with each of Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , and Al^{3+} were studied in the wavelength range 200~800nm.

The results were as follows.

1. The optical density of zeolite suspension seemed to be affected by the light absorption of zeolite particles at the wavelength range of 200~300nm and by the light scattering of zeolite particles at wavelength of 300~800nm.
2. At the wavelength range of 380~800nm, the optical densities of monocationic zeolites differed mutually according to adsorbed cations and increased in the order of $\text{Al}^- > \text{Ca}^- > \text{NH}_4^- > \text{Na}^-$ -zeolite suspension.
3. It was convenient that at the wavelength range of 380~800nm, the diluted suspension of zeolite was measured in the short wavelength and the concentrated suspension of zeolite was measured in the long wavelength.
4. Zeolite particles in zeolite suspension were aggregated and the size of aggregation size was larger in the order of $\text{Al}^- > \text{Ca}^- > \text{Na}^- > \text{NH}_4^-$ -zeolite.

緒 論

빛은 懸濁液을 通過할 때 強度가 減少되며 이러한 減少程度는 分光光度計를 使用하여 實驗的으로 測定할 수 있다^{1,2)}.

빛이 懸濁液內를 通過하는 동안 強度가 減少하는 原因은 빛이 粒子를 이루고 있는 原子나 分子의 構造內로 吸收되거나 分散媒와 粒子사이에서

散亂되기 때문이다³⁾. 이러한 빛의 吸收와 散亂의 性質을 利用하여 物質의 定性 定量法이 많이 開發되어 利用되고 있다.

Banin과 Lahav⁴⁾는 數種의 이온으로 飽和시킨 montmorillonite 懸濁液의 光學的 特性을 調査한 結果, 懸濁液의 濃도와 optical density와는 log 函數의인 比例關係가 成立하고 UV-分光光度計를 使用하면 0.1% 以下の 濁은 濃도도 간편하고 신속 精確히 定量할 수 있음을 밝혔다. 그러나

montmorillonite 以外的 粘土懸濁液의 光學的 研究은 體係的으로 된 바는 거의 없다. 그러므로 montmorillonite가 아닌 粘土 懸濁液의 光學的 特性도 montmorillonite와 같은 傾向일지는 斷定하기가 어려운 實情이다.

따라서 本報에서는 우리 나라에서 砂質土壤의 改良劑로 추천되고 있는 zeolite에 관한 物理化學的 研究에 必要할 基礎資料收集 및 低濃度에서도 보다 精確하고 간편하게 zeolite 懸濁液의 濃度測定을 할 수 있는 定量法을 開發하기 위하여 zeolite 懸濁液의 光學的 特性을 調査하였다.

材料 및 方法

1. 材 料

慶北 月城郡 陽北產 zeolite를 採取, 粉碎하여 H₂O₂로서 有機物을 分解시킨 뒤 湯은 NaOH로서 pH 10으로 調節하여 分散시켰다. 이것을 沈澱瓶(1l 용)에 옮겨 stokes 法則에 따라 8時間 放置하여 10cm 깊이까지의 懸濁液을 모아 Na, NH₄, Ca, Al의 鹽化物을 添加하여 振盪시켰다. 이것을 visking 透析膜으로 Cl⁻이 檢出되지 않을 때까지 透析시켜 monocationic zeolite 懸濁液을 調製한 다음 유리병에 保管하면서 試驗直前에 적당한 濃度로 희석하여 使用하였다.

2. 光學的 特性 調査

4時間동안 왕복진탕기에서 振盪시켜 濃度別로 희석한 zeolite 懸濁液을 UV-分光光度計(Hitachi 557)에서 200~800nm 사이의 吸光度를 測定하였다. 試料 cell은 透光길이 1cm인 石英 cell을 使用하였고 測定 slit는 2로 하였다.

3. 粒徑分布 調査

1% monocationic zeolite 懸濁液을 調製하여 遠心管에 넣고 미리 計算된 일정 速度와 回轉時間에서 懸濁液을 遠心分離한 후 10ml용 注射器로 遠心管 中心에서 조용히 分離液 5ml을 採取하였다. 이것을 380nm에서 吸光度를 測定하여 미리 作成된 zeolite 懸濁液의 標準檢量線으로부터 粒子 濃度를 換算하였다. 이러한 操作을 粒子의 크기 에 따라 순차적으로 실시하여 粒徑分布曲線을 作成하였다. 이때 使用된 遠心分離機는 Hitachi 20PR-52D 高速冷凍遠心分離機였으며 rotor는 RP R20-2형 angle rotor였다. 遠心分離 溫度는 20°C

이었고 粒子크기에 따른 回轉時間 및 速度 設定은 Hitachi 20PR-52D 高速冷凍遠心分離機 說明書^{4,5)}의 計算法에 準하였다.

結果 및 考察

여러 種類의 이온으로 吸着된 200ppm의 zeolite 懸濁液을 200nm에서 800nm 범위에서 測定한 UV-spectrum은 Fig. 1과 같았다.

본 研究에 使用된 試料 모두의 吸光係數는 長波長에서 短波長으로 갈수록 커졌고 吸着이온에 따라서는 Al->Ca->NH₄->Na-zeolite순으로 커졌으나 Al-zeolite는 200~360nm 사이에서는 Ca-zeolite보다 작았다. Fig. 2와 3은 각각 700nm와 380nm의 波長에서 zeolite 懸濁液의 檢量線을 作成한 結果이다. 700nm에서는 800ppm 以下, 380nm에서는 300ppm 以下의 濃度에서 Beer-Lambert 法則³⁾을 만족하는 直線을 얻을 수 있었으나 그 以上の 濃度에서는 直線이 얻어지지 않았다. 따라서 zeolite 懸濁液의 定量은 全波長의 범위에서 可能한 것으로 생각된다. 대체적으로 可視光線 領域에서는 短波長쪽에서 湯은 濃度을, 長波長쪽에서 高濃度를 正確하게 測定할 수 있었다.

Zeolite 懸濁液내의 zeolite 粒子들의 光學的 特性을 보다 상세히 알자기 위해 Doty와 Steiner의 法測¹⁾²⁾에 따라 logλ에 대한 logOD 값을 Fig. 4와 같이 作成하여 380~800nm 사이의 $-\frac{d \log OD}{d \log \lambda}$ 값을 計算하여 Table 1에 나타내었다. $-\frac{d \log OD}{d \log \lambda}$ 는 可視光線領域에서는 거의 일정한 값을 나타냈으며 吸着이온에 따라 1.2~1.4 범위내의 값을 보였다. 그러나 紫外線部位에서는 기울기가 상당히 變化하고 있는데 제일 심한 곳이 245nm 附近이다. 이는 zeolite 懸濁液의 吸收強度는 380~800nm 領域에서는 粒子에 의한 빛의 散亂에 의해서, 200~380nm 領域에서는 粒子의 分子構造內로 빛이 吸收되기 때문이다¹⁾. Banin과 Lahav¹⁾는 montmorillonite 懸濁液의 光學的 特性 研究에서 吸着이온별 빛의 吸收強度는 吸着이온의 離液順位에 따라 커졌다고 報告하였다. 또 240~245nm 사이에서 뚜렷한 吸收 peak가 나타났으며, 이것을 Si에 의한 吸收로 推定하였다. 본 研究에 使用된 zeolite도 montmorillonite의 光學的 特性과 거의 一致하는 것으로 보아 粘土鑛物間의 吸光樣相은 거의 비슷할 것으로 推定된다. 그러나 Al-zeolite만은

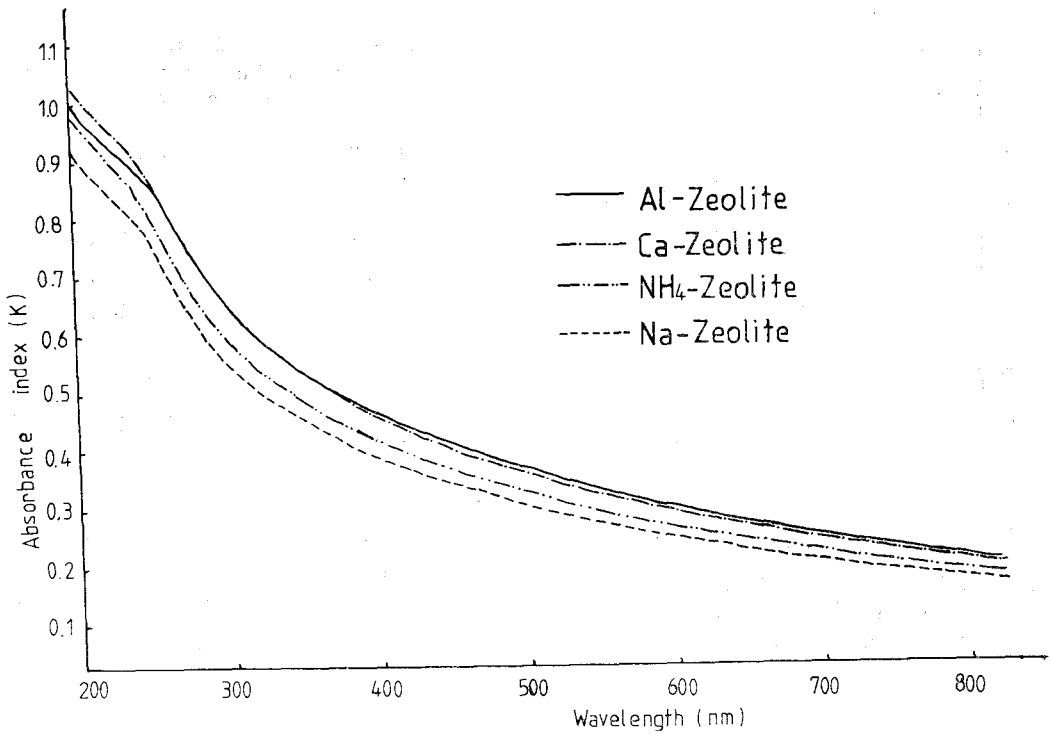


Fig. 1. Absorbance spectra of monocationic zeolite suspensions(200ppm) in the wavelength range 200~800nm.

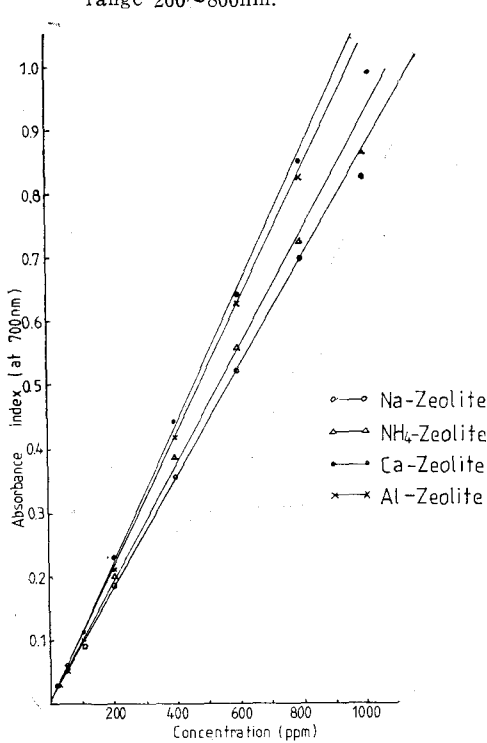


Fig. 2. The variation of the absorbance index with monocationic zeolite suspension at 700nm.

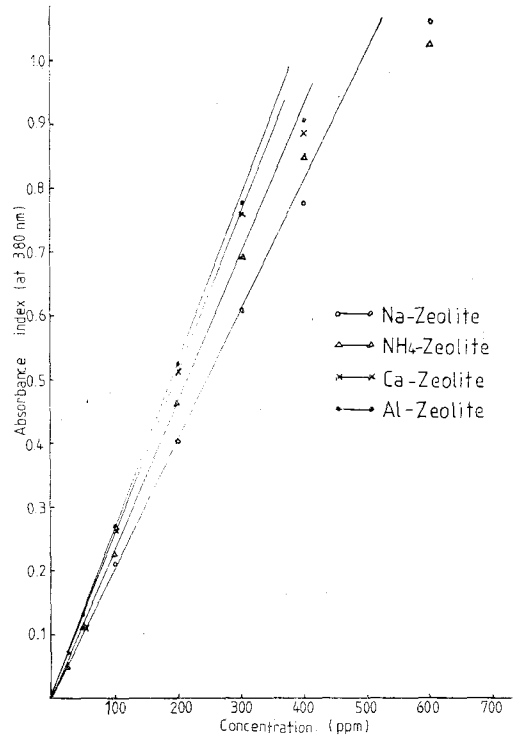


Fig. 3. The variation of the absorbance index with monocationic zeolite suspension at 380nm.

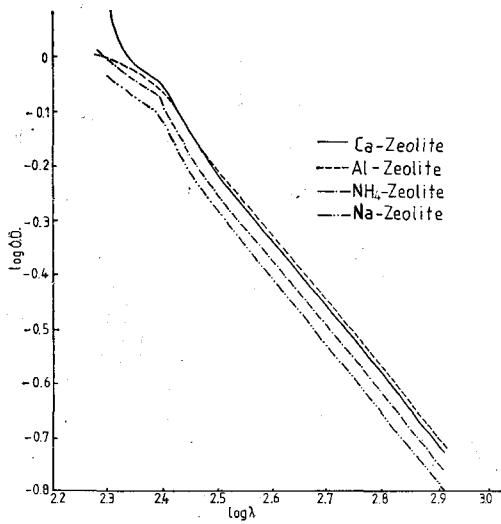


Fig. 4. Log OD against log λ of monocationic zeolite suspension (concentration: 200 ppm, pathlength: 1cm).

Table 1. $-(d \log OD / d \log \lambda)$ values for monocationic zeolite suspensions in wavelength ranged 380~800nm

Saturated cation	$-(d \log OD / d \log \lambda)$
Na	1.27
NH ₄	1.36
Ca	1.26
Al	1.25

약간 特異하게 同一濃度에서 다른 이온으로 吸着된 zeolite보다 可視光線 領域에서는 吸收強度가 높았으나 紫外線 領域에서는 Ca-zeolite보다 낮았다. 이것은 앞으로 더 檢討되어야 할 것이다. Table 1에서 $-\frac{d \log OD}{d \log \lambda}$ 값은 NH₄->Na->Ca->Al-zeolite 순으로 커졌다. 따라서 粒子의 크기는 Al->Ca->Na->NH₄-zeolite 순으로 클 것으로 推定된다. 그러나 Egashira⁹⁾은 allophane 및

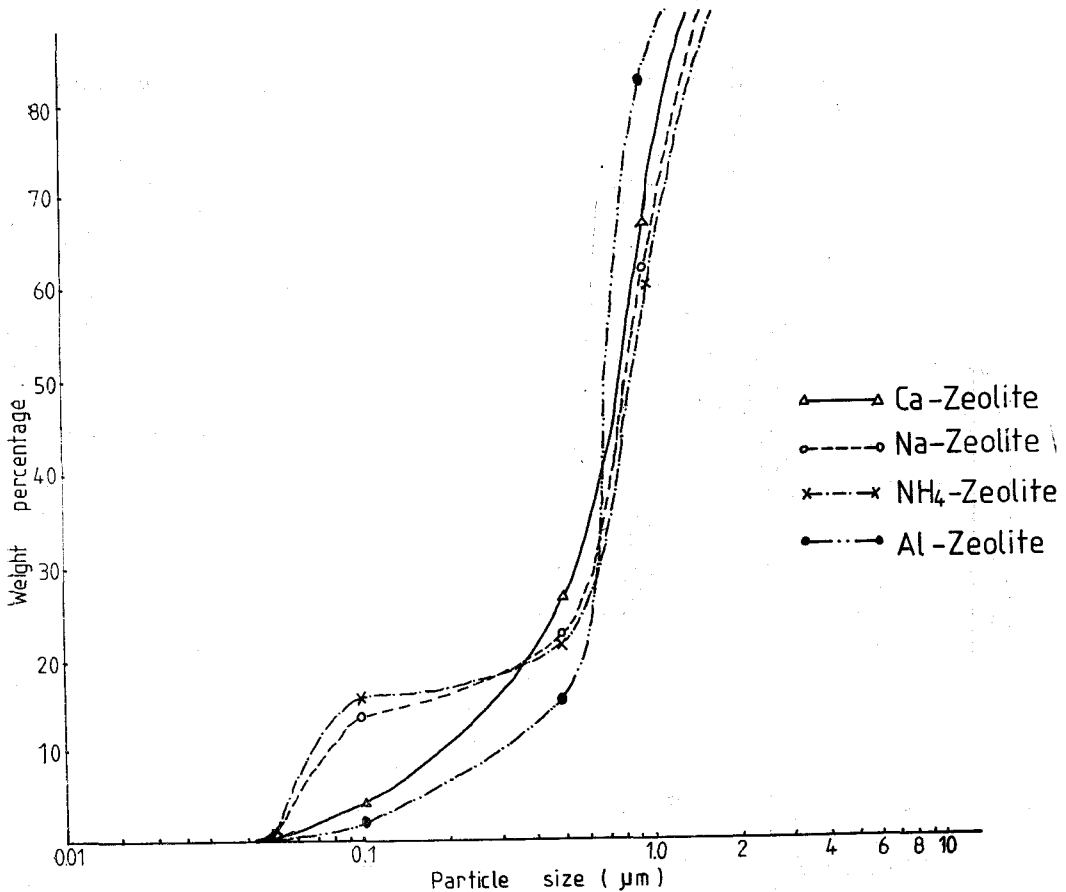


Fig. 5. The particle size distribution of 1%-monocationic zeolite suspension.

imogolite의 研究에서 두가지 試料의 $-\frac{d \log OD}{d \log \lambda}$ 값의 差異가 0.2 以下는 유의성이 없었다고 하였다. 본 研究에 使用된 zeolite의 $-\frac{d \log OD}{d \log \lambda}$ 값이 1.25~1.36으로서 Al-zeolite를 제외한 試料間의 差異가 0.2 以下이기 때문에 $-\frac{d \log OD}{d \log \lambda}$ 값에 의한 粒子 크기의 推定은 確實치 못하다. 이는 본 研究에 使用된 試料가 일정 범위의 粒徑이 아니라 0.2 μ m 以下の 粒子를 모은 것이므로 다양한 粒徑分布때문으로 推定된다. 따라서 보다 確實한 結果를 얻을 目的으로 1% monocationic zeolite懸濁液을 遠心法에 의한 粒徑分布를 調査하여 Fig.5에 表示하였다. 모든 試料 共히 粒度는 不均一分布를 나타내고 있다. 1 μ m 以上の 粒子들이 60% 以上 차지하며 0.1 μ m 以下 粒子들은 15% 以下로 1 μ m 以上の 粒子量에 비해 매우 적었다. 또 좁은 粒子의 量이 Al->Ca->Na->NH₄-zeolite순으로 많았다. 좁은 粒子의 量이 많은 것일수록 單粒보다는 粒團으로 存在하는 量이 많은 것으로 思料되며 吸着이온의 荷電數가 높을수록 많아지는 것 같으며 크기도 더 커지는 것 같다. 이러한 結果로부터 Table 1의 結果가 信賴 可能한 수치임이 確認된다. 또 $-\frac{d \log OD}{d \log \lambda}$ 의 값이 吸着이온에 따라 크게 차이가 나지 않았던 것은 粒度의 不均一性 때문인 것 같다. 따라서 $-\frac{d \log OD}{d \log \lambda}$ 에 의해 粒子의 크기나 모양을 推定하려면 2 μ m 以下の 粘土라 하더라도 더욱 微細한 粒子들을 使用하여야 할 것으로 考察된다.

要 約

200~800nm 波長범위 내에서 Na, NH₄, Ca, Al 이온으로 吸着된 monocationic zeolite懸濁液의 光學의 特性을 調査한 結果는 다음과 같았다.

1. Zeolite懸濁液의 optical density는 200~300nm 波長범위에서는 粒子에 의한 빛의 吸收.

300~800nm 波長범위에서는 粒子에 의한 빛의 散亂의 影響을 크게 받았다.

2. 380~800nm 波長범위에서의 monocationic zeolite懸濁液의 optical density는 Al->Ca->NH₄->Na-zeolite순으로 높았다.

3. Zeolite懸濁液의 濃度를 測定할 때는 低濃度는 短波長, 高濃度는 長波長쪽에서 測定하는 것이 正確하였다.

4. Zeolite懸濁液內의 粒子들은 쉽게 粒團을 형성하였으며 Al->Ca->Na->NH₄-zeolite순으로 좁은 粒團이 많았다.

參 考 文 獻

1. A. Banin and N. Lahav: Particle size and optical properties of montmorillonite in suspension. Israel Journal of Chemistry, 6 : 235~250 (1968).
2. B.G. Laffer, A.M. Posner and J.P. Quirk: Optical density of montmorillonite suspensions during sodium calcium exchange. Journal of colloidal and interface science, 30 : 355~358(1969).
3. Douglar A. Skoog and Donald M. West: Analytical Chemistry. 3rd. : pp.434~466, Saunders college, Philadelphia, USA (1980).
4. Hitachi Koki Co. Ltd., Models 20PR-52D Hitachi high speed refrigerated centrifuge instruction manual: 20~24(1983).
5. 日立工機株式會社, 日立高速冷却遠心機用一夕取扱説明書 : 3~3(1983).
6. Kazuhiko Egashira: Effects of adsorbed ions on the viscosity of allophane and imogolite clay suspensions. Clay Science, 5 : 137~144 (1977).