

수용액에서 루타일형 이산화티타늄에 대한 구리이온(II)의 흡착

이승철 · 정재관[†]

성균관대학교 화학공학과
(2000년 9월 25일 접수, 2000년 11월 22일 채택)

Adsorption of Copper Ion(II) on Rutile-Type Titanium Dioxide in Aqueous Solutions

Seung Chul Lee and Jaygwan G. Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea
(Received 25 September 2000; accepted 22 November 2000)

요 약

반응기에 루타일형 이산화티타늄을 50 g/l 넣고 5,000 rpm으로 교반하면서 구리이온의 흡착거동을 연구했다. 산성 영역에서는 Langmuir 흡착등온식이 적합했으며 흡착량이 최대가 되는 pH 9의 염기성 영역에서는 Freundlich 흡착등온식이나 Sips 흡착등온식이 적합했다. pH가 증가할수록 흡착량도 증가했으며 등전점(pH 5-6) 이하의 pH 영역에서는 급격한 흡착이 이루어졌지만 등전점 이상의 pH 영역에서는 완만한 흡착이 일어났다. 흡착이 진행됨에 따라 수용액의 pH 값은 낮아졌다. 루타일형 이산화티타늄이 아나타제형 이산화티타늄보다 흡착량이 많았고 아나타제형 이산화티타늄 50%와 루타일형 이산화티타늄 50%를 혼합한 경우의 흡착량이 가장 많았다.

Abstract – We have studied the adsorption behavior of a copper ion using the reactor containing the titanium dioxide of 50 g/l and with the stirring of 5,000 rpm. A Langmuir adsorption isotherm was suitable in the acidic region, while Freundlich and Sips adsorption isotherms were suitable in the basic region at pH 9 where maximum adsorption had been observed. The adsorption amount increased with an increased value of pH. Adsorption took place rapidly in the pH region below the isoelectric point(pH 5-6) and more slowly above the isoelectric point. The value of pH in the solution decreased during the adsorption process proceeded. The adsorption amount on the rutile-type titanium dioxide was more than that on the anatase-type titanium dioxide. And the adsorbent manufactured with the anatase type of 50 wt% and the rutile type of 50 wt% was much better in adsorption performance.

Key words: Adsorption, Copper Ion, Rutile-Type Titanium Dioxide, Adsorption Isotherm

1. 서 론

도시의 생활하수와 산업폐수에 의한 수질오염은 자연의 자정능력 한계를 넘어서 심각한 환경문제를 불러일으키고 있다. 산업폐수에 다량 함유되어 있는 중금속 물질은 유기물과는 달리 분해가 어려우며 용해도가 높은 중금속은 제거할 수 있는 기계적 방법도 한정적이다[1].

동선, 동파이프, 전지제조 및 도금공정에서 발생하는 폐수에는 다량의 구리가 함유되어 있어 인체 내에서 간기능장애, 위장장애, 혈액장애, 피부장애 등을 유발시키는 원인이 되고 있다[2]. 이런 이유로 미국의 EPA (Environmental Protection Agency)는 배출되는 폐수의 구리 함량을 0.25 mg/l 이하로 강력한 규제를 하고 있고 국내 환경보전법에서도 배출허용 기준을 3 mg/l 이하로 규정하고 있다.

구리흡착에 관한 연구는 여러 분야에서 이루어져 왔는데 Gawer 등[3]

은 실리카 젤을 이용해서 흡착효과가 우수했다는 연구결과를 발표했고 Lee와 Jung[4]은 활성화된 탄소섬유를 흡착제로 사용하여 구리의 흡착되는 거동을 발표했으며 Kim과 Kim[5]은 망간 단괴(nodule)를 흡착제로 구리이온의 흡착과 탈착현상을 연구했다.

탄산칼슘, 실리카, 고령토, 활석, 이산화티타늄 등과 같은 무기분체(inorganic powder)의 흡착특성을 이용하여 중금속을 제거하는 기술들이 제안되었는데[3, 6-7] 특히 이산화티타늄은 백색분말 형태로 충전제[8]와 광촉매[9]로도 사용되고 있다. 이산화티타늄은 결정구조에 따라 아나타제(anatase), 루타일(rutile) 및 브루카이트(brookite)의 3가지로 분류하며 브루카이트형은 상온에서 쉽게 아나타제형으로 변하는 특성이 있고[10] 루타일형이 아나타제형보다 중금속 흡착능력이 우수하여[11] 폐수정화용으로 사용된다. 이산화티타늄을 이용하여 Hachiya 등[6]이 요오드(iodine) 이온의 흡착현상을 연구했고 Malati 등[7]은 카드뮴 이온과 은 이온의 흡착공정조건을 연구했으며 Yang과 Lee[12]는 구리이온과 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)의 불비 변화에 따른 이산

[†]E-mail: jgchung@yurim.skku.ac.kr

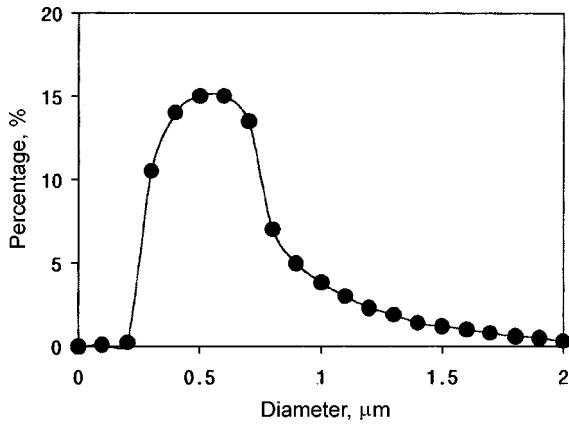


Fig. 1. Average diameter of rutile-type titanium dioxide by Malvern Instrument.

화티타늄의 구리흡착현상을 연구했다.

본 연구에서는 순도가 높고 입도 분포와 표면특성이 균일하여 흡착특성 연구가 가능한 루타일형 이산화티타늄을 이용하여 수용액으로부터 구리이온을 효율적으로 제거하기 위한 조건을 결정하기 위해 구리이온의 흡착거동 및 pH와 이산화티타늄의 조성특성이 미치는 영향에 대해 알아보았다.

2. 실험

2-1. 원료

실험에 사용한 루타일형 이산화티타늄(제조사: U.S.A., Dupont Co., 상품명: R101)은 Fig. 1과 같이 평균입경(D₅₀)이 0.5-0.6 μm이며 주사형 전자현미경(제조사: U.S.A., Jeol Co., 모델명: 5800)으로 관찰한 입자형상은 Fig. 2와 같이 구형으로 크기가 균일했다.

이산화티타늄 특성의 영향을 알아보기 위한 실험에서 사용된 아나타제형 이산화티타늄(제조사: Japan, Fuji Titanium Co., 상품명: TA300)은 평균입경(D₅₀)이 0.5-0.6 μm이며 입자형상은 구형인 제품을 사용하였다. 루타일형과 아나타제형의 일반적인 물성을 보면 비중은 아나타제형의 경우 3.8-4.1이며 루타일형은 3.9-4.2이다. 또한 비표면적(m²/g)은 아나타제형의 경우 105±15이며 루타일형은 71±20이다.

이산화티타늄 표면에 존재하고 있는 오염물질은 흡착특성에 많은 영향을 주기 때문에[14] 구리이온의 흡착거동을 정확히 이해하기 위해서

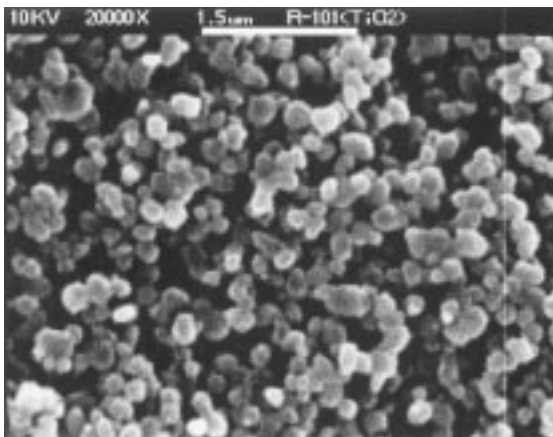


Fig. 2. Electron micrograph of rutile-type titanium dioxide by scanning electron microscopy(magnification 20,000).

이산화티타늄을 다음과 같이 정제했다. 이산화티타늄을 증류수와 35% 염산이 1 : 2의 중량비로 혼합된 수용액에 4-6시간동안 정제를 하고 0.1 N의 암모니아로 세척한 다음 [13] 순수한 100 °C의 증류수에 3-4일 간담기두었다[15]. 이러한 방법으로 세척된 이산화티타늄을 110 °C의 오븐에서 서서히 건조하고[16] 분쇄해서 만든 평균입경(D₅₀) 0.5-0.6 μm의 이산화티타늄을 실험에 사용했다. 구리 수용액을 제조하는데 사용한 시약(Cu)은 일본 Osaka사 제품이며 강산에 용해시켜 사용했다. 구리 수용액은 0.1 g의 구리를 질산 0.145 ml에 넣고 60-70 °C로 가열해서 질산 구리로 만든 다음 0.5 ml의 염산에 용해시켰다. 용액이 모두 증발되고 남은 침전물에 다시 0.1 N 염산을 100 ml를 넣어 1,000 mgCu²⁺/l의 구리 수용액을 제조했으며[17] 최종적으로 10 mgCu²⁺/l의 수용액으로 희석해서 사용했다.

2-2. 실험방법

이산화티타늄을 Fig. 3과 같은 반응기에 흡착효율이 가장 우수한 조건인 50 g/l의 루타일형 이산화티타늄과 10 mgCu²⁺/l 수용액을 넣고 예비 실험의 흡착평형이 이루어진 80-85시간보다 긴 96시간(4일)에서 흡착 실험을 실시했다.

온도조건은 28-33 °C의 범위에서 흡착실험을 실행하였으며 이산화티타늄의 흡착효과를 높여주기 위해서 반응기 내에 교반기(U.S.A., Cole-

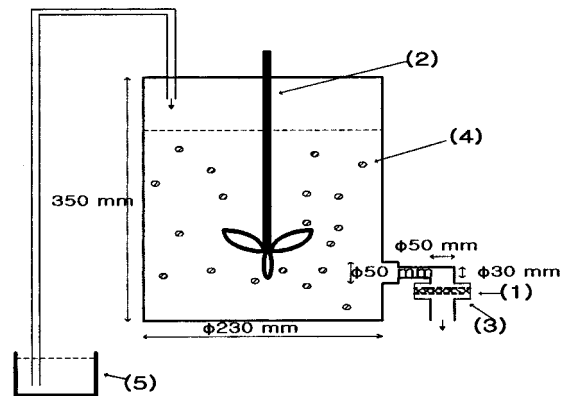


Fig. 3. Schematic diagram of experimental setup.

- (1) Stainless steel screen with 1,000 mesh
- (2) Agitator with controller
- (3) Holding frame with clamp
- (4) Titanium dioxide
- (5) Supplying tank with pump

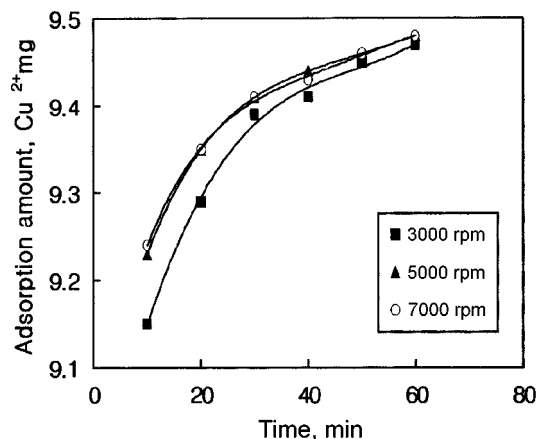


Fig. 4. Relationship between time and adsorption amount of copper ion depending on agitating speed.

Parmer Co., 모델명: Model 4554-00)를 설치했다. 흡착에 따른 구리이온의 농도는 10분당 100 ml씩 시료를 채취하여 측정했으며 반응기 내의 수용액을 일정하게 유지하기 위해 10 mgCu²⁺/l의 구리수용액 100 ml를 공급조로부터 펌프를 이용하여 반응기에 공급했다. 또 반응기 내의 이산화티타늄이 외부로 유출되는 것을 방지하기 위해 1,000 메쉬의 스크린을 시료 채취구에 설치했다. 교반속도와 흡착 간의 관계를 알아보기 위해 Fig. 4와 같이 교반속도에 따른 구리이온 흡착량을 비교했다. 3,000 rpm에서 5,000 rpm까지는 교반속도가 증가함에 따라 흡착량이 증가했으나 5,000 rpm과 7,000 rpm의 조건에서는 흡착량의 차이가 거의 없었다. 이 결과를 이용하여 5,000 rpm의 일정한 교반속도 조건에서 이산화티타늄에 대한 구리 이온의 흡착실험을 실시했다.

실험에서 채취된 용액의 구리이온 농도는 원자흡수분광기(atomic absorption analyzer, 제조사: Japan, Hitachi, Co., 모델명: Model Z-6100)를 사용하여 324.7 nm의 파장에서 측정했으며 검량선을 이용하여 이산화티타늄의 표면에 흡착된 구리이온량을 간접적인 방법으로 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡착등온식

본 실험의 측정결과로부터 Langmuir 흡착등온식, Freundlich 흡착등온식 그리고 Sips 흡착등온식을 사용하여 이산화티타늄 표면에 대한 구리이온의 흡착특성을 나타냈다.

Fig. 5-7은 pH 영역별로 Langmuir흡착등온식을 선형화된 평형흡착량

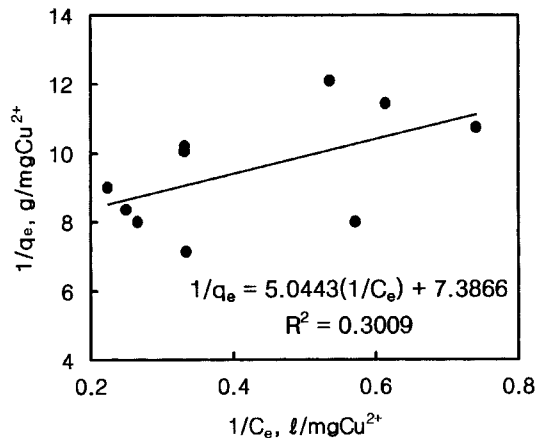


Fig. 5. Langmuir adsorption isotherm of copper ion on rutile-type titanium dioxide(pH: 3, temperature 28 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l).

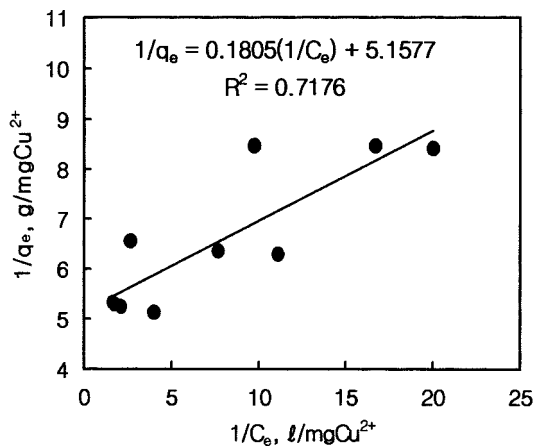


Fig. 6. Langmuir adsorption isotherm of copper ion on rutile-type titanium dioxide(pH: 7, temperature 28 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l).

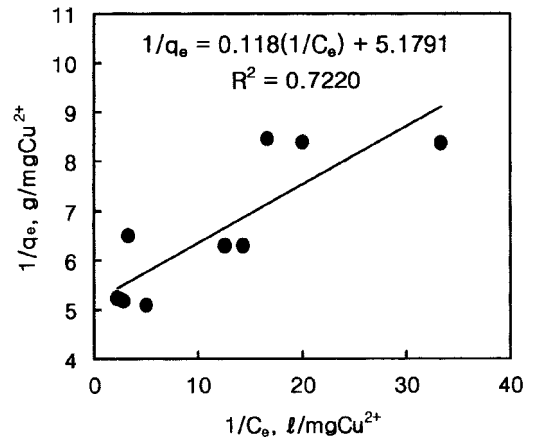


Fig. 7. Langmuir adsorption isotherm of copper ion on rutile-type titanium dioxide(pH: 9, temperature 28 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l).

(1/q_e)과 평형농도(1/C_e) 간의 관계로 나타낸 그래프다.

Fig. 5-7에 표시된 R²은 추세선의 이론치와 실험치 간의 상관관계를 나타내는 계수로 R²이 1에 접근할수록 신뢰도가 높은 것을 의미한다[18]. 각 pH 영역별 그래프로부터 계산된 계수를 이용하여 구한 Langmuir 흡착등온식은 다음과 같다.

$$\text{pH 3: } q_e = 0.1982C_e / (1 + 1.4638C_e) \tag{1}$$

$$\text{pH 7: } q_e = 5.5402C_e / (1 + 28.5725C_e) \tag{2}$$

$$\text{pH 9: } q_e = 8.4746C_e / (1 + 43.8871C_e) \tag{3}$$

pH 3의 산성 영역에서는 0.3009로 신뢰도가 가장 낮았으나 pH 7과 pH 9에서는 각각 0.7176과 0.7220으로 염기성 영역으로 갈수록 신뢰도가 상승했다. 흡착량이 증가할수록 R²의 값이 상승하므로[18] 구리이온은 산성 영역에서 염기성 영역으로 갈수록 흡착량이 증가한다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8-10은 pH 영역별로 Freundlich 흡착등온식을 선형화된 log(C_e)와 log(q_e)의 관계로 나타낸 것이다.

각 pH 영역별 그래프로부터 구한 계수를 이용해서 Freundlich 흡착등온식을 다음과 같이 나타냈다.

$$\text{pH 3: } q_e = 0.0866C_e^{1/4.5086} \tag{4}$$

$$\text{pH 7: } q_e = 0.2116C_e^{1/5.4466} \tag{5}$$

$$\text{pH 9: } q_e = 0.2308C_e^{1/5.1840} \tag{6}$$

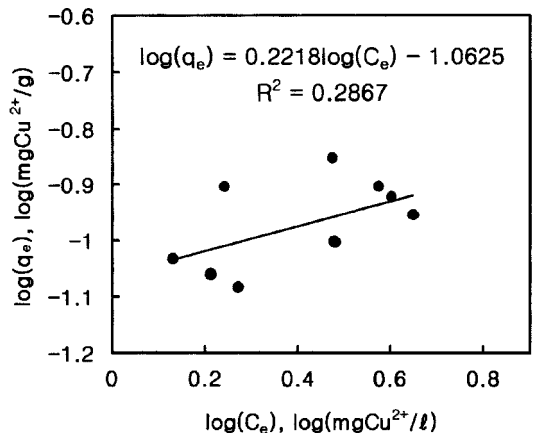


Fig. 8. Freundlich adsorption isotherm of copper ion on rutile-type titanium dioxide(pH: 3, temperature 28 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l).

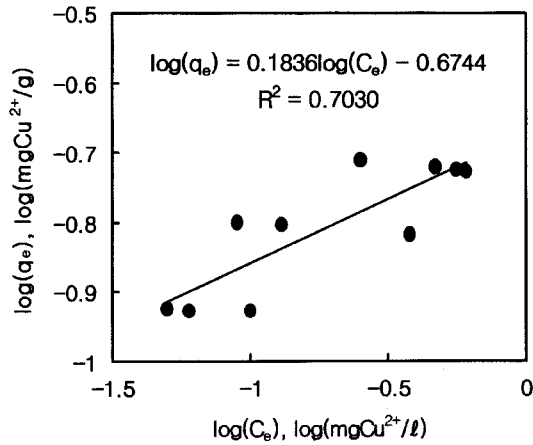


Fig. 9. Freundlich adsorption isotherm of copper ion on rutile-type titanium dioxide(pH: 7, temperature 28 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l).

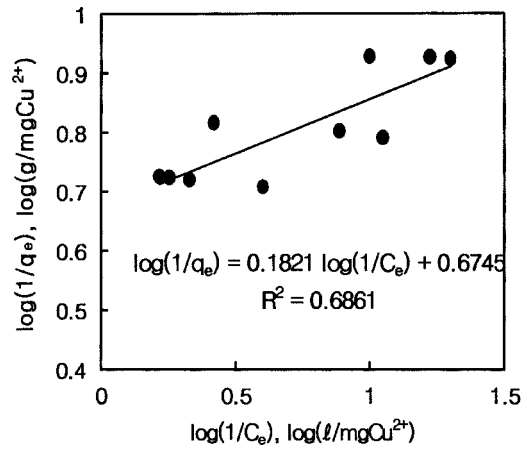


Fig. 12. Sips adsorption isotherm of copper ion on rutile-type titanium dioxide(pH: 7, temperature 28 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l).

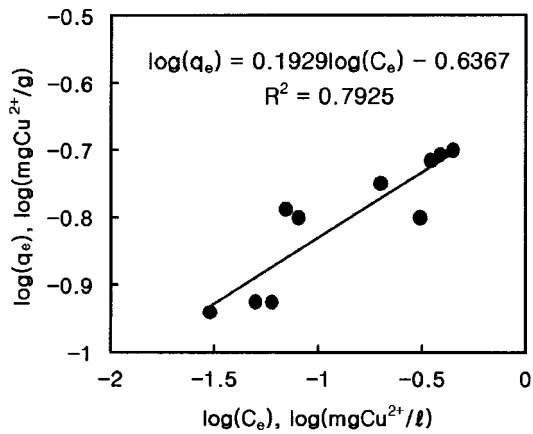


Fig. 10. Freundlich adsorption isotherm of copper ion on rutile-type titanium dioxide(pH: 9, temperature 28 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l).

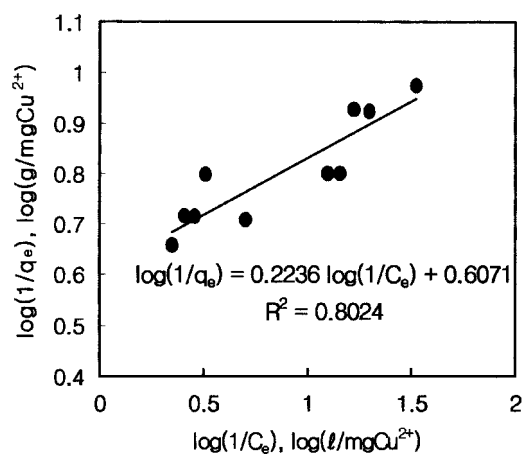


Fig. 13. Sips adsorption isotherm of copper ion on rutile-type titanium dioxide(pH: 9, temperature 28 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l).

R²의 값은 Langmuir 흡착등온식의 경우와 같이 pH 3의 산성 영역에서는 0.2867로 신뢰도가 낮았으나 pH 7과 pH 9는 0.7030과 0.7925로 염기성 영역으로 갈수록 신뢰도는 상승했다.

Sips 흡착등온식은 흡착층은 단분자층에 국한되지 않고 다분자층을 형성하면서 계속 진행된다는 이론을 바탕으로 Freundlich 등온식과 Langmuir

등온식이 결합된 형태다[19]. 이와 같은 Sips 흡착등온식 이론을 근거로 Fig. 11-13은 pH 영역별로 log(1/q_e)와 log(1/C_e)의 관계를 선형적으로 나타냈다.

각 pH 영역별 그래프로부터 얻어진 계수를 이용하여 구한 Sips 흡착 등온식을 다음과 같다.

$$\text{pH 3: } q_e = 0.0741 C_e^{0.2218} / (1 + 0.0634 C_e^{0.2218}) \quad (7)$$

$$\text{pH 7: } q_e = 0.1889 C_e^{0.1821} / (1 + 0.1687 C_e^{0.1821}) \quad (8)$$

$$\text{pH 9: } q_e = 0.2263 C_e^{0.2236} / (1 + 0.2073 C_e^{0.2236}) \quad (9)$$

Sips 흡착등온식에서도 pH 3의 산성 영역에서는 R²의 값이 0.2868로 신뢰도가 낮았으나 pH 7과 pH 9에서는 각각 0.6861 및 0.8024로 염기성 영역으로 갈수록 신뢰도가 상승했다.

Langmuir 흡착등온식, Freundlich 흡착등온식과 Sips 흡착등온식의 상관계수(R²)를 pH 영역별로 Table 1과 같이 비교했다.

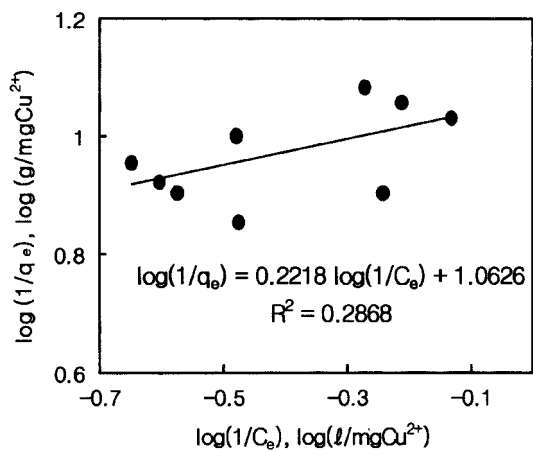


Fig. 11. Sips adsorption isotherm of copper ion on rutile-type titanium dioxide(pH: 3, temperature 28 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l).

Table 1. Comparison of correlation coefficient(R²) relative to adsorption isotherm

pH	Type		
	Langmuir isotherm	Freundlich isotherm	Sips isotherm
pH 3	0.3009	0.2867	0.2868
pH 7	0.7176	0.7030	0.6861
pH 9	0.7220	0.7925	0.8024

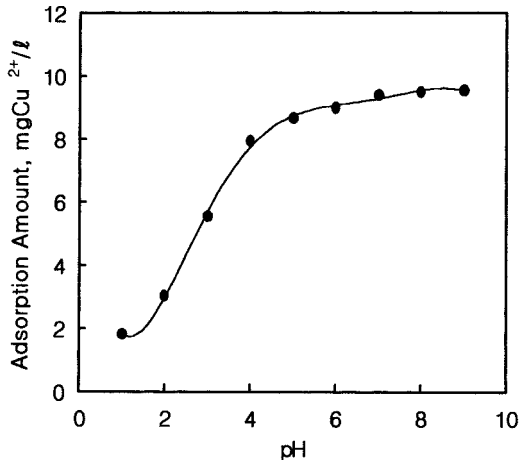


Fig. 14. Relationship between initial pH value and adsorbed copper ion (temperature: 32 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l).

Table 1에서 나타난 결과와 같이 루타일형 이산화티타늄에 대한 구리 이온의 흡착거동은 pH영역에 따라 다르며 pH가 증가할수록 흡착동온식의 신뢰도는 높아졌다. 또 산성 영역에서는 Langmuir 흡착동온식의 신뢰도가 높았으나 염기성 영역에서는 Freundlich 흡착동온식과 Sips 흡착동온식의 신뢰도가 높았다.

3-2. pH의 영향

pH가 흡착량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig. 14와 같이 pH 별로 4일 동안 교반시키면서 흡착량을 측정했다. pH 값이 증가할수록 흡착량도 증가했으며 이산화티타늄의 등전점이 존재하는 pH 5-6[20]을 기준으로 흡착량이 급격히 증가하는 영역과 완만하게 증가하는 영역으로 구분되었다.

음이온화된 이산화티타늄 표면에 양이온인 구리이온의 흡착이 일어나는데 수소이온의 농도가 높은 산성 영역보다는 수소이온의 농도가 적은 염기성 영역에서 이산화티타늄 표면의 음이온화가 쉽게 이루어지기 때문에 흡착현상도 활발하게 일어나게 된다. 수용액의 pH에 따라 구리 이온의 흡착량이 변하는 현상은 수용액 중에 존재하고 있는 수소이온의 농도 및 구리이온의 활동도와 관계가 있다. 즉 용액내 수소이온의 농도가 높아지면 구리이온의 활동도가 떨어져 흡착에 장애가 된다[21].

Fig. 15는 시간에 따른 이산화티타늄 표면의 흡착량의 변화를 나타낸

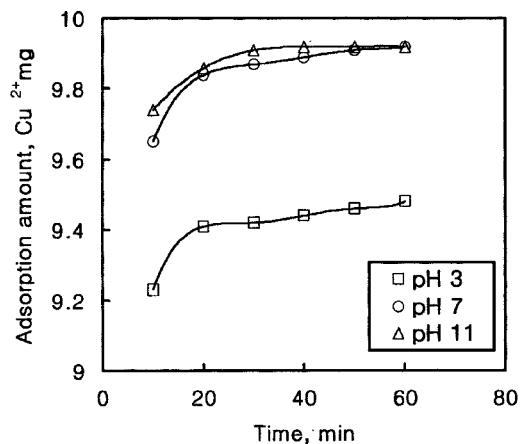


Fig. 15. Relationship between time and adsorption amount of copper ion relative to value of pH(temperature: 33 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l, agitation speed: 5,000 rpm).

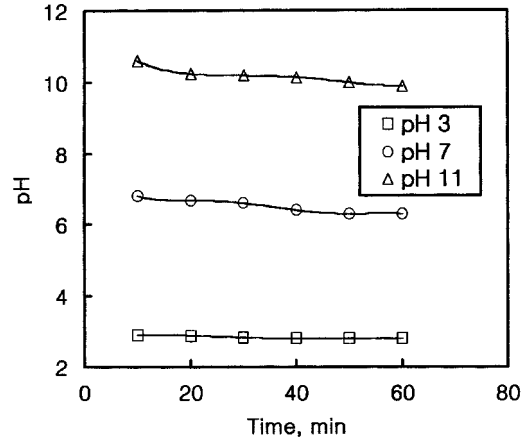


Fig. 16. Change of pH during adsorption process(temperature: 33 °C, TiO₂ concentration: 50 g/l, agitation speed: 5,000 rpm).

것이다. 5,000 rpm으로 교반을 하면서 시간별로 용액의 농도를 측정 한 결과, 흡착량은 pH에 관계없이 흡착초기에 주로 이루어졌으며 pH 3에서의 흡착량이 가장 적었고 pH 11에서 가장 많은 흡착량이 일어났다. pH 7에서의 흡착량은 pH 3보다는 월등하게 많았으나 pH 11보다는 다소 적었다.

이산화티타늄과 구리이온 간의 흡착이 일어나면서 수용액의 pH 값은 Fig. 16과 같이 변했다. 음이온화된 이산화티타늄 표면에 양이온인 구리 이온이 흡착되면서 수용액의 pH 값은 낮아졌다. 초기 pH값에 따라 감소의 폭은 다소 차이가 있으나 pH 11의 수용액은 60분간 흡착이 이루어진 후에 pH 9.9로 감소했으며 pH 7은 pH 6.3으로, pH 3은 pH 2.8로 낮아졌다. 수용액과 계면상태를 유지하는 이산화티타늄 표면에 존재하고 있는 수소기와 수용액 중의 구리이온 사이에서 일어나는 이온교환 메카니즘에 의해 표면에서 구리이온의 흡착이 일어났고 수용액의 pH 값도 낮아졌다고 설명할 수 있다[22].

3-3. 이산화티타늄 특성의 영향

루타일형 이산화티타늄과 유사한 입경(D₅₀: 0.53±0.04 μm)의 아나타제형 이산화티타늄(제조사: Japan, Fuji Titanium Co., 상품명: TA300)을 혼합하면서 실험을 한 결과를 Fig. 17-18과 같이 나타냈다.

Fig. 17은 아나타제형(a)과 루타일형(r)의 함량에 따른 흡착량을 비교 한 것으로 아나타제형 함량 0%는 루타일형 100%를 의미하며 아나타

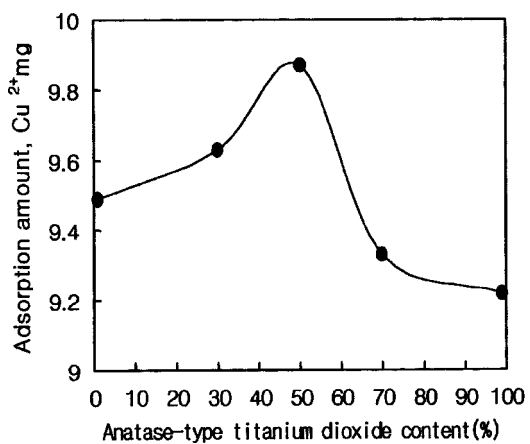


Fig. 17. Relationship between anatase-type titanium dioxide content and adsorption amount of copper ion(temperature: 30 °C, pH: 5.6, TiO₂ concentration: 50 g/l).

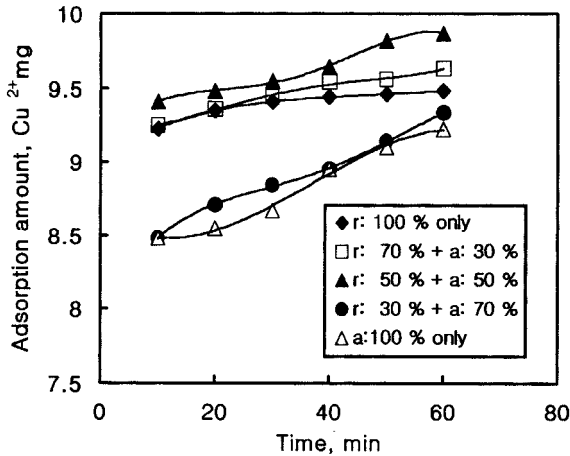


Fig. 18. Relationship between time and amount of adsorption amount of copper ion depending on anatase-type titanium dioxide content (temperature: 30 °C, pH: 5.4, TiO₂ concentration: 50 g/l, agitation speed: 5,000 rpm, a: anatase type, r: rutile type).

제형 함량 50%는 아나타제형 50%와 루타일형 50%가 혼합되어 있음을 의미한다. 흡착량은 아나타제형(a)보다 루타일형(r)이 높았으며 아나타제형 50%와 루타일형 50%를 혼합하는 경우의 흡착량이 가장 높았다. Fig. 18과 같이 교반을 시키면서 시간별 흡착량을 관찰한 실험에서도 루타일형 50%와 아나타제형 50%를 혼합한 경우의 흡착량이 가장 높았다. 루타일형의 표면은 주로 밀러지수(110)면과 (101)면의 결정구조로 구성되어 있고 아나타제형의 표면은 주로 (001)면으로 되어 있어서 아나타제형보다 루타일형의 표면에너지가 높으며 [23] 이 표면에너지가 흡착능에 영향을 미치는 것으로 생각되지만 아나타제형 50%와 루타일형 50%가 혼합된 이산화티타늄의 흡착량이 가장 높게 나타난 결과에 대한 이론적인 구명은 좀더 필요하다.

4. 결 론

5,000 rpm으로 균일하게 교반되고 있는 반응기에 50 g/l의 루타일형 이산화티타늄을 넣고 실험하면서 얻은 구리이온의 흡착거동에 대한 결론은 다음과 같다.

pH가 증가할수록 흡착등온식의 신뢰도는 높아졌는데 산성 영역에서는 Langmuir 흡착등온식의 신뢰도가 높았으며 염기성 영역에서는 Freundlich 흡착등온식과 Sips 흡착등온식의 신뢰도가 높았다. pH가 증가할수록 흡착량도 증가했으며 흡착이 진행됨에 따라 수용액의 pH 값은 낮아졌다. 루타일형 이산화티타늄이 아나타제형 이산화티타늄보다 흡착량이 높았으며 루타일형 50%와 아나타제형 50%를 혼합해 사용한 경우의 흡착량이 가장 높았다.

사용기호

- a : anatase type titanium dioxide
- C_e : equilibrium concentration of copper ion in solution [mg copper ion/l]

- D₅₀ : particle diameter at average weight [μm]
- q_e : amount of copper ion adsorbed on titanium dioxide [mg/g-titanium dioxide]
- r : rutile type titanium dioxide
- R² : correlation coefficient [-]

참고문헌

1. Axleson, B. and Piscator, M.: *Arch. Environ. Health.*, **12**, 360(1966).
2. Camp, R. T.: "Water and Its Impurities", 2nd ed., Reinhold, New York, N.Y.(1963).
3. Gawer, O., Sukhan, V. and Zaporozhets, O.: *Colloid Surf.*, **147**, 273 (1999).
4. Lee, S. M. and Jung, C. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 34(1999).
5. Kim, J. Y. and Kim, D. S.: *J. of KSEE*, **22**(3), 547(2000).
6. Hachiya, H., Ashida, M., Sasaki, M., Karasuda, M. and Yasunaga, T.: *J. Phys. Chem.*, **84**, 2292(1980).
7. Malati, M. A., McEvoy, M. and Harvey, C. R.: *Surface Tech.*, **17**, 165 (1982).
8. Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates, J. T.: *Chem. Rev.*, **95**, 735(1995).
9. Esumi, K., Ishizuki, K., Otsuka, H., Ono, M., Ichikawa, S. and Yanase, C.: *J. Colloid Interface Sci.*, **B17**, 549(1996).
10. Kim, M. S., Kim, S. I., Lee, Y. J. and Kim, B. S.: U.S. Patent, 5, 602, 195(1997).
11. Fahmi, A. and Minot, C.: *Surf. Sci.*, **304**, 343(1994).
12. Yang, J. K. and Lee, S. M.: *J. of KSEE*, **21**(12), 2235(1999).
13. Suda, Y., Morimoto, T. and Nagao, M.: *Langmuir*, **3**, 99(1987).
14. Ashida, M., Saki, M., Kan, H., Yasunaga, T., Hachiya, K. and Inoue, T.: *J. Colloid Interface Sci.*, **67**(2), 219(1978).
15. Boonstra, A. H. and Mutsaers, C. A. H. A.: *J. Phys. Chem.*, **79**(18), 1940(1975).
16. Rastogi, M., Dinanath, C. and Singh, G. P.: *Indian J. Chem.*, **A20**, 652(1981).
17. Hitachi Ltd.: "Analysis Guide for Polarized Zeem Atomic Absorption Spectrophotometry," Hitachi Ltd., Tokyo(1987).
18. Kim, M. S.: Ph. D. Dissertation, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea(2000).
19. Sips, R.: *J. Chem. Phys.*, **16**(5), 490(1948).
20. Riddick, T. M.: "Control of Colloid Stability through Zeta Potential, Vol. 1," 1st ed., Wynnewood, Pennsylvania(1968).
21. Neufeld, R. D.: M.S. Thesis, Northwestern University, Evanston, Illinois, U.S.A.(1964).
22. Kao Corporation, "Surfactants," 1st ed., Kao Corporation, Tokyo(1983).
23. Kim, M. S. and Chung, J. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 38(2000).