보안 과제( ), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개( )
국토교통기술사업화지원사업 제2차 연도 최종보고서

R&D /
16TBIP-C110826-01

콘크리트 품질관리 및 노후 건축물 안전 진단을 위한 전기량 적정 방식 휴대형 굳지 않은 콘크리트 및 경화 콘크리트 염화물 측정 시스템 개발

최종보고서

2017. 12. 04.

주관연구기관 / 대윤계기산업(주)

국 토 교 통 부
국토교통과학기술진흥원

Land´ Infrastructure and Transport
R&D Report

제 출 문

국토교통부장관 귀하

‘콘크리트 품질관리 및 노후 건축물 안전 진단을 위한 전기량 적정 방식 휴대형 굳지 않은 콘크리트 및 경화 콘크리트 염화물 측정 시스템 개발’(연구개발 기간 : 2016. 04. 27 ~ 2017. 10. 26) 과제의 최종보고서 10부를 제출합니다.

2017. 12. 04.

주관연구기관명 : 대윤계기산업(주) (대표자) 서인호 (인)

주관연구기관책임자: 서인호

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에 동의합니다.

보고서 요약서

<table>
<tr><td>과제 고유 번호</td><td>16TBIP-C110826-01</td><td>해당 단계 연구 기간</td><td>2017.02.27~ 2017.10.26</td><td>단계구분</td><td>(해당단계) 2/ (총단계)2</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연구사업명</td><td>중사업명</td><td colspan="4">국토교통연구개발사업</td></tr>
<tr><td>세부사업명</td><td colspan="4">국토교통기술사업화지원사업</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연구과제명</td><td>대과제명</td><td colspan="4"></td></tr>
<tr><td>세부과제명</td><td colspan="4">콘크리트 품질관리 및 노후 건축물 안전 진단을 위한 전기량 적정 방식 휴대형 굳지 않은 콘크리트 및 경화 콘크리트 염화물 측정 시스템 개발</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연구책임자</td><td rowspan="2">서인호</td><td>해당단계 참여 연구원 수</td><td>총: 7 명
내부: 7 명
외부: 0 명</td><td>해당단계 연구개발비</td><td>정부: 220,000천원
기업: 147,230천원
정부 외: 천원
계: 367,230천원</td></tr>
<tr><td>총 연구기간 참여 연구원 수</td><td>총: 8 명
내부: 8 명
외부: 0 명</td><td>총 연구개발비</td><td>정부: 440,000천원
기업: 319,758천원
정부 외: 천원
계: 759,758천원</td></tr>
<tr><td>연구기관명 및 소속 부서명</td><td colspan="3">대윤계기산업(주) 기술연구소</td><td colspan="2">참여기업명: 대윤계기산업(주)</td></tr>
<tr><td>국제공동연구</td><td colspan="3">상대국명:</td><td colspan="2">상대국 연구기관명:</td></tr>
<tr><td>위탁연구</td><td colspan="3">연구기관명:</td><td colspan="2">연구책임자:</td></tr>
<tr><td colspan="4">요약</td><td colspan="2">보고서 면수</td></tr>
</table>

○ 콘크리트 품질관리 및 노후 건축물 안전 진단을 위한 콘크리트 내 염소이온 함량 측정 시 기능성 시멘트, 혼화제 및 수입 재활용 시멘트 사용 증가 등으로 인해 발생되는 다양한 음이온에 의한 방해작용을 제거하기 위한 방법으로 전극에 일정 산화전류 인가를 통해 생성된 은이온(Ag^+)과 시료에 포함된 염소이온(Cl^-)의 침전반응에 의해 발생된 전기적 신호 변화를 통해 염소이온 함량을 측정하는 전기량 적정 방식의 휴대형 염화이온 측정 장치 개발

○ 정성적 성과

- 측정범위 0.003 % ~ 3.0 %
- 정확도 ± 3 % F.S. 이내
- 분해능 0.001 %
- 재현성 C.V. ± 3 % 이내

○ 정량적 성과

- 특허 등록 2건 / 출원 3건(국내 2건, 국제 1건)
- 시험성적서 1건 / 현장적용시험 보고서 1건
- 시제품 1건

〈 국문 요약문 〉

연구의 목적 및 내용	■ 연구의 목적 콘크리트 품질관리 및 노후 건축물 안전 진단을 위한 콘크리트 내 염소이온 함량 측정 시 기능성 시멘트, 혼화제 및 수입 재활용 시멘트 사용 증가 등으로 인해 발생되는 다양한 음이온에 의한 방해작용을 제거하기 위한 방법으로 전극에 일정 산화전류 인가를 통해 생성된 은이온(Ag^+)과 시료에 포함된 염소이온(Cl^-)의 침전반응에 의해 발생된 전기적 신호 변화를 통해 염소이온 함량을 측정하는 전기량 적정 방식의 휴대형 염화이온 측정 시스템 개발 - 재현성이 우수한 바탕 전해질 용액 조성 및 함량 최적화 - 전기량 적정 방식 센서 모듈 설계/구현 - 일정 전류 전기량 적정 장치 회로 설계/구현 - 제어/연산 알고리즘 설계/구현 **■ 연구 내용** ○ 바탕용액 조성 연구 - 바탕용액의 pH 조건(산성, 중성, 염기성)에 따른 침전 특성 연구 - 염화은 침전물의 침전 상태를 유지하기 위한 증점제 첨가에 따른 반응 특성 연구 - 반응 개시제로 첨가하는 산화제의 종류 및 함량에 따른 침전 반응 특성 연구 - 염화은 침전물의 침전 상태를 유지하기 위해 첨가하는 증점제 종류 및 함량에 따른 반응 특성 연구 - 증점제 첨가에 따른 바탕용액 부패 방지를 위한 방부제 종류 및 함량에 따른 반응 특성 연구 - 최적화된 바탕용액의 장기안정성 연구 ○ 산가용성 및 수용성 추출액 조성 연구 - 산가용성 추출액의 산 종류 및 함량에 따른 추출 특성 연구 - 수용성 추출액의 완충용액 종류 및 함량에 따른 추출 특성 연구 ○ 센서 전극 특성 연구 - 센서 산화전극 형태에 따른 침전 반응 특성 연구 - 센서 산화전극 순도에 따른 침전 반응 특성 연구 ○ 센서 하우징 설계 및 제작 - 전극 재질과 전극 형태를 반영한 센서 하우징 설계 및 제작 ○ 전기량 적정 방식 회로 설계

	- 일정 산화전류 인가 회로 설계 - 기준전압 및 산화전류 제어 회로 설계 - 산화 시 변화되는 전기적인 신호를 검출 할 수 있는 검출회로 설계 ○ PCB 설계 및 제작 - PCB pattern에 의한 noise 해석 및 차단 설계 - 방사 noise 저감 설계 - 아날로그 GND와 디지털 GND의 절연 설계 ○ 측정부 하우징 설계 및 제작 - 사용자 편이성을 고려한 측정부 설계 ○ 연산/제어 알고리즘 개발 - 산화전류 변화에 따른 측정전압 변화를 이용한 제어 및 연산 알고리즘 설계 - 시료 내 염화이온 함량에 따른 단계별 산화전류 인가 변화 제어 알고리즘 설계 - 산화 전류 제어를 통한 측정 시간 변화 알고리즘 설계 ○ 염화물 측정기 제품화 연구 - 바탕용액 제품화 연구 - 현장 사용 및 사용자 편이성을 고려한 측정기 Case 설계 - 현장 사용에 따른 굳지 않은 콘크리트(레미콘) 블리딩수 추출 장치 개발 - 전기량 적정 방식 휴대형 염화물 측정기 제품화 ○ 현장적용시험 - 현장적용시험을 위한 실제 시료를 이용한 성능 평가 - 쌍용양회공업(주) 기술연구소 현장적용시험 - (주)동양/건재부문 기술연구소 현장적용시험 - 한국콘크리트시험원 현장적용시험
연구개발성과	○ 콘크리트 품질관리 및 노후 건축물 안전 진단을 위한 콘크리트 내 염소이온 함량 측정 시 기능성 시멘트, 혼화제 및 수입 재활용 시멘트 사용 증가 등으로 인해 발생되는 다양한 음이온에 의한 방해작용을 제거하기 위한 방법으로 전극에 일정 산화전류 인가를 통해 생성된 은이온(Ag^{+})과 시료에 포함된 염소이온(Cl^{-})의 침전반응에 의해 발생된 전기적 신호 변화를 통해 염소이온 함량을 측정하는 전기량 적정 방식의 휴대형 염화이온 측정 장치 개발 ○ 정성적 성과 - 측정범위 0.003 % ~ 3.0 %

	- 정확도 ± 3 % F.S. 이내 - 분해능 0.001 % - 재현성 C.V. ± 3 % 이내 ○ 정량적 성과 - 특허 등록 2건 / 출원 3건(국내 2건, 국제 1건) - 시험성적서 1건 / 현장적용시험 보고서 1건 - 시제품 1건
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	○ 활용계획 - 레미콘 생산업체의 품질 관리 - 시멘트, 골재, 혼화제 등 레미콘 생산 재료의 품질 관리 - 도로, 교량, 건축물, 해양플랜트, 조력발전, 항만, 발전소, 공장, 플랜트 안전진단 등 콘크리트 구조물이 사용되는 주요 사회 기반 시설의 안전 관리 - 콘크리트를 이용한 2차 제품 (파일, 흄관 등) 생산 공장의 품질 관리 - 건설 관련 각급 연구소 및 대학 콘크리트 내구성 연구 ○ 기대효과 - 콘크리트 품질관리, 콘크리트 건축물의 안전진단 등의 연구에 필요한 기초적인 데이터 제공 - 기반 기술을 응용하여 다양한 건축물 안전 진단 시험장비 등의 개발이 가능할 것으로 기대 - 전량 수입에 의존하던 콘크리트 염화물 측정 시스템을 국산화하여 고가의 수입 장비를 국산 장비로 대체를 통한 외화 절감 효과 - 콘크리트 염화물 측정 시스템 개발을 통해 콘크리트 품질 관리 강화 및 노후 건축물 안전 진단 강화 등 정부의 건축물 안전진단 강화 정책에 기여

핵심어 (5개 이내)	콘크리트	염화이온	전기량 적정	휴대형	품질 관리

〈 SUMMARY 〉

Purpose & Contents

■ Purpose

○ Manufacture prototype of portable chloride ion measuring system of coulometric titration method to measure chloride ion content through precipitation of silver ions and chloride ions, the method to remove obstacles caused by various anions caused by increase of functional cement, admixture and imported recycled cement in measuring the chloride ion content in concrete for concrete quality control and safety evaluation of old buildings

- Optimization of an background electrolyte solution composition on repeatability
- Design and implementation of sensor module for coulometric titration method
- Development of coulometric titration system such as constant current approved circuit
- Design of algorithm for controll and operation

■ Contents

○ Research of background solution composition

- Research on precipitation characteristics according to the base solution of (acidic, neutral, and alkaline) pH conditions
- Research on precipitation characteristics according to the addition of thickener for used to hold silver halide crystals in a background solution
- Research on precipitation characteristics according to the addition type and content of the oxidizing agent for reactive initiators
- Research on precipitation characteristics according to the addition type and content of thickener for used to hold silver halide crystals in a background solution
- Research on precipitation characteristics according to the addition type and content of antiseptic for prevent corruption in a background solution
- Long-term stability study of optimized background solution

○ Research of acid-soluble and water-soluble extract composition

- Research on the extraction of according to type and content of acid in acid-soluble extract

- Research on the extraction of according to type and content of buffer in water-soluble extract

○ Research on the characteristics of sensor electrodes
- Research on precipitation characteristics according to shape of anode
- Research on precipitation characteristics according to purity of anode

○ design and manufacture of Sensor housing
- Design and manufacture of sensor housing reflecting electrode material and electrode shape

○ Design of coulometric titration system circuit
- Design of constant oxidation current approved circuit
- Oxidation current control and reference voltage circuit design
- Design of electrical signal detector circuit for changing an electrical signal at oxidation

○ PCB design and manufacturing
- Noise Analysis and Block Design by PCB Pattern
- Radiation noise reduction design
  - Isolation Design of Analog GND and Digital GND

○ Design and manufacture of measuring device
  - Measuring device design considering user convenience

○ Study of algorithm for controll and operation
- Design of algorithm for controll and operation used to change of measured voltage according to oxidation current changes
- Design of control algorithm for change of applied oxidation current according to the chloride content in samples
- Design of algorithm for change of measurement time according tooxidation current control

○ Commercialization of chloride meter
- Research on Commercialization of background solution
- Measuring device case design considering the user-friendliness for field use
- study of ready mixed concrete water extraction device for field use

	- Commercialization of coulometric titration type portable chloride meter ○ Field Test - Performance evaluation using real samples for field tests - Field Test at Ssangyong cement industrial research institute - Field Test at Tongyang construction materials research institute - Field Test at korea concrete testing laboratory
Results	○ Manufacture prototype of portable chloride ion measuring system of coulometric titration method to measure chloride ion content through precipitation of silver ions and chloride ions, the method to remove obstacles caused by various anions caused by increase of functional cement, admixture and imported recycled cement in measuring the chloride ion content in concrete for concrete quality control and safety evaluation of old buildings ○ Qualitative performance - Measuerment rangr: 0.003 % ~ 3.0 % - Accuracy: ± 3 % F.S. - Resolution: 0.001 % - Reproducibility: C.V. ± 3 % ○ Quantitative performance - 2 Registered patent / 3 Patents application(Kr, PTC) - 1 Test Report / 1 Field Test Report - 1 prototype of portable chloride ion measuring system
Expected Contribution	○ Application plan - Quality control of ready-mixed concrete manufacturers - Quality control of ready-mixed concrete production materials such as cements, aggregates and admixtures - Safety management of major social infrastructures where concrete structures are used, such as roads, bridges, buildings, offshore plants, tidal power, port, power plant, factory, plant safety diagnosis - Quality Control of Concrete using secondary product (files, a Hume concrete pipe, etc.) manufacture - Research on the durability of construction-related laboratories and university ○ Expected Effect

	- Provide basic data necessary for research such as quality control of concrete and safety diagnosis of buildings - Applied a variety of basic technology for Building Safety Inspection the development of test equipment, etc. - By replacing expensive imported equipment with domestic equipment through localization of concrete chloride measurement system which was dependent on import - Through the development of the concrete chloride measurement system, contributes to strengthening the government's safety diagnosis of buildings, such as reinforcing concrete quality control and strengthening safety diagnosis of old buildings

Keywords	Concrete	Chloride	Coulometric Titration	Portable	Quality Control

〈 Contents 〉

Chapter 1. Outline of research and development ····· 15
Section 1. Purpose of research and development ····· 15
Section 2. Necessity of research and development ····· 16
Section 3. Scope of research and development ····· 19

Chapter 2. Status of domestic and overseas technology ····· 21
Section 1. Patent trends of domestic and overseas related technology ····· 21
Section 2. Technology trends of domestic and overseas ····· 30
Section 3. Characteristics of research and development technology ····· 31

Chapter 3. Research contents and results ····· 33
Section 1. research and development background ····· 33
Section 2. Research of background solution composition ····· 46
Section 3. Development of sensor part ····· 57
Section 4. Development of measuring device part ····· 64
Section 5. Study of algorithm for controll and operation ····· 74
Section 6. Commercialization of chloride meter ····· 77
Section 7. Field Test ····· 85

Chapter 4. Achievement of goal and contribution to relevant field ···· 99
Section 1. Achievement of goal ····· 99
Section 2. Contribution to relevant field ····· 101

Chapter 5. Plan to utilize research and development results ····· 103
Section 1. Utilization of research and development results ····· 103
Section 2. Ripple effects of research and development results ····· 103
Section 3. Commercialization of research and development results ····· 104

Chapter 6. Technology information collected through research ····· 108
Section 1. Papers ····· 108
Section 2. Standards ····· 125
Section 3. Patents ····· 135

Chapter 7. Security level of research and development results ···· 157

Section 1. Classification of Security leve ····· 157
Section 2. Reason for decision ····· 157

Chapter 8. Status of research facility / equipment registered in National Science and Technology Information System … 158

Chapter 9. Implementation of safety measures in laboratories through research ····· 159
Section 1. Implementation of safety measures ····· 159

Chapter 10. Representative research achievements ····· 160

Chapter 11. The others ····· 161
Section 1. Prototype promotional display ····· 161
Section 2. Announcement of research results ····· 166
Section 3. Prototype manufacturing cost analysis ····· 175
Section 4. Commercialization performance ····· 177

Chapter 12. Reference ····· 179

〈 목 차 〉

제1장 연구개발과제의 개요 ····· 15
제1절 연구개발 목적 ····· 15
제2절 연구개발 필요성 ····· 16
제3절 연구개발 범위 ····· 19

제2장 국내외 기술 개발 현황 ····· 21
제1절 국내외 관련 기술 특허 동향 ····· 21
1. 국내외 관련 특허 현황 및 기술 비교 ····· 21
제2절 국내외 관련 기술 동향 ····· 30
제3절 연구개발 기술 설명 ····· 31
1. 기술의 우수성 ····· 31
2. 기술의 독창성 ····· 31

제3장 연구 수행 내용 및 성과 ····· 33
제1절 연구개발 배경 ····· 33
1. 레디믹스트 콘크리트의 제조 ····· 33
2. 염해에 의한 콘크리트의 성능 저하 ····· 37
3. 콘크리트 내 염화물 측정 ····· 43
제2절 바탕용액 및 추출액 조성 연구 ····· 46
1. 바탕용액 조성 연구 ····· 46
2. 산가용성 및 수용성 추출액 조성 연구 ····· 54
제3절 센서, 센서하우징 등을 포함하는 센서부 개발 ····· 57
1. 센서 전극 특성 연구 ····· 57
2. 센서 하우징 설계 및 제작 ····· 58
제4절 측정기, 측정기 하우징 등을 포함하는 측정부 개발 ····· 64
1. 전기량 적정 방식 회로 설계 ····· 64
2. PCB 설계 및 제작 ····· 68
3. 측정부 하우징 설계 및 제작 ····· 71
제5절 연산/제어 알고리즘 개발 ····· 74
1. 산화전류 변화에 따른 측정전압 변화를 이용한 제어 및 연산 알고리즘 개발 ····· 74
2. 시료 내 염화이온 함량에 따른 단계별 산화전류 인가 제어 알고리즘 개발 ····· 75
3. 산화 전류 제어를 통한 측정 시간 변화 알고리즘 설계 ····· 76
제6절 염화물 측정기 제품화 연구 ····· 77
1. 바탕용액 제품화 연구 ····· 77
2. 현장 사용에 따른 사용자 편이성을 고려한 측정기 Case 설계 ····· 80
3. 현장 사용에 따른 굳지 않은 콘크리트(레미콘) 블리딩수 추출 장치 개발 ····· 82

4. 전기량 적정 방식 휴대형 염화물 측정기 제품화 ····· 84
제7절 현장적용시험 ····· 85
1. 현장적용시험을 위한 실제 시료를 이용한 성능 평가 ····· 85
2. 쌍용양회공업(주) 기술연구소 현장적용시험 ····· 86
3. (주)동양/건재부문 기술연구소 현장적용시험 ····· 87
4. 한국콘크리트시험원 현장적용시험 ····· 89

제4장 목표 달성도 및 관련 분야 기여도 ····· 99
제1절 목표 달성도 ····· 99
1. 정성적 목표 달성도 ····· 99
2. 정량적 목표 달성도 ····· 100
제2절 관련 분야 기여도 ····· 101
1. 개발 기술의 주요 성능 지표 ····· 101
2. 개발 기술의 우수성 ····· 101
3. 기술의 독창성 ····· 101

제5장 연구개발성과의 활용 계획 ····· 103
제1절 연구개발성과의 활용 방안 ····· 103
1. 기술에 따른 활용 방안 ····· 103
2. 개발 제품의 적용 가능 산업 분야 ····· 103
제2절 연구개발성과의 파급효과 ····· 103
1. 과학기술적 측면 ····· 103
2. 사회·경제적 측면 ····· 103
3. 정책적 측면 ····· 104
제3절 연구개발성과의 사업화 계획 ····· 104
1. 국내외 시장 규모 및 전망 ····· 104
2. 생산 계획 ····· 105
3. 정책적 측면 ····· 106

제6장 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보 ····· 108
제1절 관련 논문 ····· 108
제2절 관련 규격 ····· 125
제3절 관련 특허 ····· 135

제7장. 연구개발성과의 보안등급 ····· 157
제1절 보안등급의 분류 ····· 157
제2절 결정 사유 ····· 157

제8장 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설 · 장비 현황 ···· 158

제9장 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적 ·· 159
제1절 안전 조치 이행 실적 ····· 159
1. 안전점검 실시 ····· 159
2. 연구실 안전 수칙 마련 ····· 159
3. 연구활동 종사자 교육 훈련 ····· 159
4. 전기량 적정 방식 휴대형 염화물 측정기 제품화 ····· 159

제10장 연구개발과제의 대표적 연구 실적 ····· 160

제11장 기타 사항 ····· 161
제1절 제품 홍보 전시 ····· 161
1. 한국콘크리트학회 2017년도 봄 학술대회 ····· 161
2. 2017 국토교통기술대전 ····· 162
3. 2017 레미콘 품질향상 세미나 ····· 163
4. 2017 레미콘 CEO 경영혁신 세미나 ····· 164
5. 한국콘크리트학회 2017년도 가을 학술대회 ····· 165
제2절 연구 결과 발표 ····· 166
1. 한국콘크리트학회 2017년도 가을 학술대회 포스터 발표 ····· 166
2. 레미콘 연합회보 기고 ····· 169
제3절 제품 제조원가 분석 ····· 175
제4절 사업화 실적 ····· 177

제12장 참고 문헌 ····· 179

제1장 연구개발과제의 개요

제1절 연구개발 목적

굳지 않은 콘크리트는 연간 7조원에 달하는 거대한 시장규모를 가지는 국가기반시설의 인프라 구축 등에 중요한 역할을 담당하는 토목·건축 재료로 콘크리트의 품질관리는 국민의 안전과 직결되어 사회적으로 중요시 되고 있다.

최근 콘크리트 구조물의 성능 저하에 대한 관심이 고조되면서 주요 원인으로 지적되고 있는 동결 용해의 반복, 중성화로 인한 콘크리트의 열화, 염소이온 (Chloride, Cl^-)의 침투·확산에 의한 콘크리트 내 철근 부식 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

염소이온에 의한 철근의 부식은 발생 빈도나 손상 면에서 심각한 요인으로 콘크리트 타설 후에는 복원이 불가능하여 콘크리트 제조 단계에서의 염소이온 함량 관리는 매우 중요한 요소로 작용하고 있다.

국가적으로 KS 규격, 콘크리트 표준시방서, 콘크리트 구조설계기준 등에서 콘크리트 내 염소이온 함량을 0.3 % (0.3 kg/m^3) 이하로 규제하고 있어 콘크리트 품질관리에 있어 염소이온 함량 측정은 필수적이다.

건축물의 고층화에 따라 용도별 다양한 종류의 기능성 시멘트 및 혼화제가 사용되고 있어 각 조성물에 대한 사전 염소이온 측정 및 바다 모래와 같이 염소이온이 다량 포함된 골재에 대한 엄격한 품질관리가 요구되고 되고 있다.

콘크리트 내 염소이온 농도를 측정하기 위한 방법으로 시료의 전처리, 현장측정이 가능한 장비 휴대성 등을 고려한 염소이온선택성 전극을 이용한 전위차법 염소이온 측정기가 가장 널리 이용되고 있었다.

그러나, 기능성 시멘트, 혼화제 및 수입 재활용 시멘트 사용 증가로 염소이온선택성 전극을 이용한 염소이온 측정 시 방해작용을 일으키는 NO_3^-, SCN^-, SO_4^{2-}, Br^- 등의 다양한 음이온의 종류와 함량 증가에 따른 수치 이상이 간헐적으로 발생되어 품질관리에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

최근 이러한 특정 음이온에 의한 방해 작용을 최소화하기 위한 방법으로 일정 전압/전류 인가를 통해 생성된 양이온과 염소이온의 침전을 통해 염소이온 함량을 측정하는 전기량 적정 방식의 제품화 연구가 진행되고 있다.

아직까지 국내에서는 전기량 적정 방식의 측정 장비는 출시되지 못하고 있는 실정이나 해외의 경우 일본 Ashahi Life Science의 SALMATE-100 등이 출시되어 판매되고 있다.

국내에 수입되는 제품의 경우 장비 및 사용되는 바탕용액, 전극 등 소모품 또한 고가로 필수 장비임에도 불구하고 제한적으로 사용되고 있는 실정으로 장비 국산화를 통한 저변확대가 시급한 실정이다.

본 과제를 통해 연구 개발 여건이 취약하여 고가의 수입 제품에 의존하고 있어 저변 확대가 어려운 비첨단산업 분야인 콘크리트 품질관리 및 콘크리트 구조물의 안전진단 분야의 사후 관리를 활성화할 수 있는 전기량 적정 방식 휴대형 염소이온 측정 장치의 국산화를 통한 시장성 개선 및 기술경쟁력을 강화하고자 한다.

제2절 연구개발 필요성

최근 강모래의 부족 현상으로 각종 건설현장에서 염화이온이 함유된 바닷모래가 콘크리트용 골재로 널리 사용되고 있으나, 바닷모래에 함유된 염화이온이 시간이 경과됨에 따라 서서히 용출되어 건축물의 하중을 지탱하는 골조로 사용되는 철근 또는 철재 빔을 부식시켜 그 두께가 점점 감소됨에 따라 건축물의 수명이 급격히 단축된다는 심각한 문제를 야기하는 것으로 알려져 있다.

이에 따라 건축 재료로 사용되는 콘크리트의 염화이온 함량이 일정 범위 이하로 한정되도록 되어 있으며, 콘크리트에 함유된 염화이온 농도를 측정하기 위하여 여러 형태의 염화이온 측정 방법이나 다양한 종류의 염화이온 측정 장치가 건설 현장에서 사용되고 있다.

시료에 포함된 염화이온을 정량하는 방법으로는 1) Mohr법, 수은 적정법 등과 같은 고전적인 침전 적정 방법, 2) 염화이온과 금속염과의 반응에 따라 생성되는 금속 착이온의 특정한 흡수 파장 영역에서의 흡광도를 측정하여 염화이온을 정량하는 티오시안산 제2수은법, 크롬산은법 등과 같은 분광학적 방법, 3) 염화이온 선택성 전극을 사용한 전위차법, 일정 전류 전해에 의해 시약을 발생시켜 적정에 필요한 전기량에서 정량 분석을 하는 전기량 적정법 등 전화학적 방법이 있다.

은이온이나 수은이온을 이용한 금속 침전에 의한 적정법은 최종적으로 지시약의 변색에 의해 염화이온의 양을 측정하는 방법이기 때문에 실험실에서는 사용 가능하지만 건설현장에서 사용하기에는 부적절한 방법이다.

염화이온과 금속염과의 반응에 따라 생성되는 금속 착이온의 특정한 흡수 파장 영역에서의 흡광도를 측정하여 염화이온을 정량하는 티오시안산 제2수은법, 크롬산은법 등과 같은 분광학적 방법은 시료의 탁도 등에 영향을 받기 때문에 시료의 전처리 단계가 필요하며, 분석 장치가 복잡하여 현장에서 측정하기 위한 소형화가 어렵다는 단점이 있어 건설현장에서 사용하기에는 부적절한 방법이다.

반면, 액체 시료 내 존재하는 분석 물질과의 전기 화학적인 반응에 의한 전기적 변화를 측정함으로써 분석 물질의 정량이 가능한 전기화학적 방법은 분석 물질에 대한 선택성이 우수하고 감응시간이 수초 이내로 짧을 뿐 만 아니라 대량분석이 용이하며, 분광학적 분석방법과는 달리 시료의 탁도에 영향을 받지 않기 때문에 시료의 전처리 단계가 필요 없어 비교적 간단하게 측정 장치를 구현할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 전기화학적 염화이온 검출 방법에는 염화이온 선택성 전극 (chloride selective electrode)을 이용하여 염화이온 농도에 따른 전위 변화를 측정하는 전위차법 (potentiometry), 일정 전압/전류 전해에 의해 시약을 전해적으로 발생시켜 적정에 필요한 전기량에서 정량 분석을 하는 전기량법 (coulometry) 등이 이용되고 있다.

AgCl, $HgCl_2$ 등과 같은 난용성 금속염을 사용한 염화이온선택성 전극은 유기용매-고분자형 막전극보다 우수한 점은 내부기준용액 (internal reference solution)이 필요 없으므로 전극을 소형화하는데 유리하고, 선형 (wire), 펠렛형 (pellet), 스크린-인쇄형 (screen- printed), 관형 (tubular) 전극들 및 마이크로칩 (microchip) 등과 같은 다양한 형태의 전극제작이 용이하며, 변형되거나 오염된 전극표면을 간단히 연마함으로써 새로운 전극표면을 용이하게 얻을 수 있으므로 항상 안정된 전극 전위값을 얻을 수 있다는 장점이 있다 (그림 1.1).

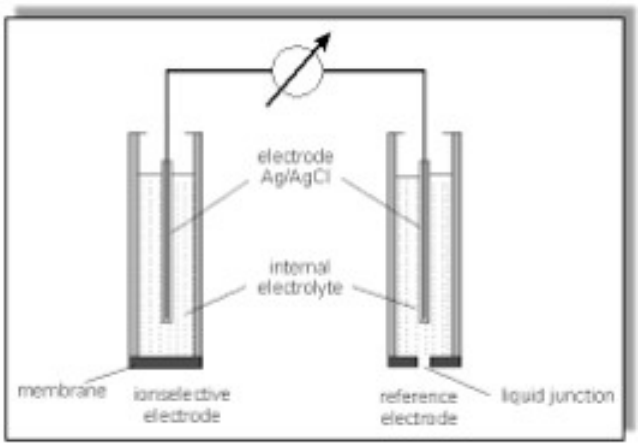


그림 1.1. 염화이온선택성 전극을 이용한 전위차 측정 방법.

이러한 장점으로 현재 대부분의 건설 현장에서 고체상 염화이온 선택성 전극을 사용한 전위차법 측정 장치를 사용하고 있다 (그림 1.2).



그림 1.2. 염화이온 선택성 전극을 이용한 전위차 측정 장치.

최근 들어, 수입 재활용 시멘트 사용이 증가함에 따라 콘크리트 내 염화이온 농도 측정치가 증가하는 현상이 간헐적으로 나타나고 있다. 이러한 현상은 재활용 시멘트 내에 염화이온 농도가 증가하였거나, 재활용 시멘트 내에 염화이온 이외에 SCN^-, SO_4^{2-}, Br^-, I^- 등이 포함되어 있을 경우 측정에 사용하는 염화이온 선택성 전극에 방해 작용을 일으켜 측정치가 증가할 수 있기 때문으로 생각해 볼 수 있다.

고체상 염화이온 선택성 전극을 사용한 전위차법 염화이온 측정 장치의 경우 시료 내 SCN^-, SO_4^{2-}, Br^-, I^- 등이 포함되어 있을 경우 이러한 이온들의 방해 작용에 의해 측정치가 다소 증가할 수 있기 때문이다.

이러한 특정 이온에 의한 방해 작용을 최소화하기 위한 방법으로 일정 전압/전류 전해에 의해 시약을 전해적으로 발생시켜 적정에 필요한 전기량에서 정량 분석을 하는 전기량법 등이 이용되고 있다.

전기량법은 은(Ag) 재질의 산화전극에 일정 전압/전류를 인가하게 되면 다음과 같은 반응에

의해 은이온(Ag^+)이 생성되고 생성된 은이온이 시료 내의 염화이온(Cl^-)과 반응하여 염화은(AgCl) 침전이 발생되며, 염화은 침전은 염화이온이 모두 소진될 때까지 생성되게 된다 (그림 1.3).

$$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$$
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

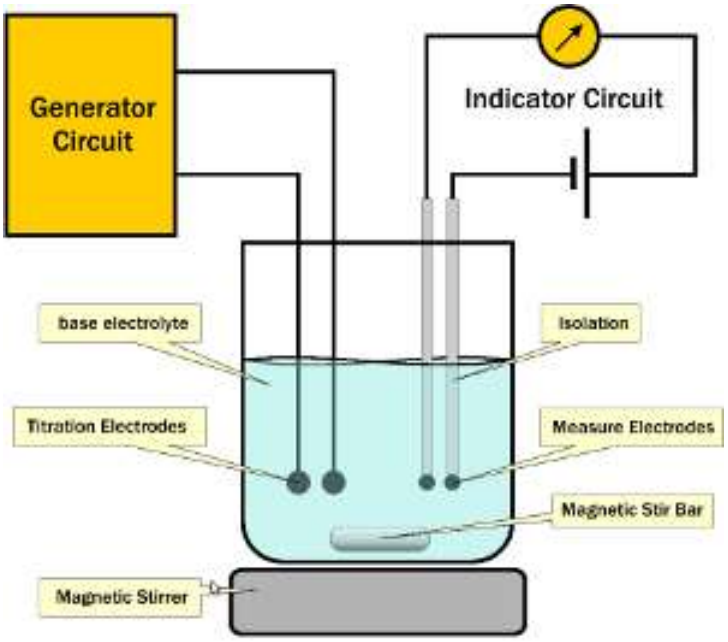


그림 1.3. 전기량 적정법을 이용한 염화이온 측정 장치의 전개도.

반응이 완결된 종말점에 도달할 때까지 사용되는 전기량은 전류의 크기와 반응이 종결될 때까지 소요된 시간으로부터 계산할 수 있으며, 이러한 전기량으로 시료 내 염화이온 함량을 정량할 수 있다 (그림 1.4).

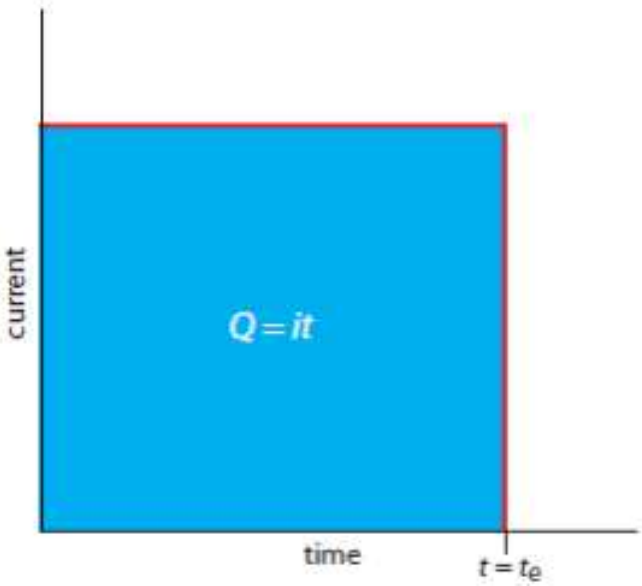


그림 1.4. 전기량 적정법에 따른 전류-시간 곡선.

전기량법의 경우 염화이온 선택성 전극을 사용한 전위차법 염화이온 측정 장치에 비해 시료 내 미량 포함된 SCN^-, SO_4^{2-}, Br^-, I^- 등의 이온종들에 의한 방해 작용이 적으며, 발생 전류의 크기를 변화만으로 고농도에서 극저농도까지 넓은 범위에서 분석이 가능한 장점을 가지고 있다.
아직까지 국내에서는 전기량 적정 방식의 측정 장비는 출시되지 못하고 있는 실정이나 해외의 경우 일본 Ashahi Life Science의 SALMATE-100 등이 출시되어 판매되고 있다.
국내에 수입되는 제품의 경우 장비 및 사용되는 바탕용액, 전극 등 소모품 또한 고가로 필수 장비임에도 불구하고 제한적으로 사용되고 있는 실정으로 장비 국산화를 통한 저변확대가 시급한 실정이다.

제3절 연구개발 범위

○ 바탕용액 조성 연구
- 바탕용액의 pH 조건(산성, 중성, 염기성)에 따른 침전 특성 연구
- 염화은 침전물의 침전 상태를 유지하기 위한 증점제 첨가에 따른 반응 특성 연구
- 반응 개시제로 첨가하는 산화제의 종류 및 함량에 따른 침전 반응 특성 연구
- 염화은 침전물의 침전 상태를 유지하기 위해 첨가하는 증점제 종류 및 함량에 따른 반응 특성 연구
- 증점제 첨가에 따른 바탕용액 부패 방지를 위한 방부제 종류 및 함량에 따른 반응 특성 연구
- 최적화된 바탕용액의 장기안정성 연구

○ 산가용성 및 수용성 추출액 조성 연구
- 산가용성 추출액의 산 종류 및 함량에 따른 추출 특성 연구
- 수용성 추출액의 완충용액 종류 및 함량에 따른 추출 특성 연구

○ 센서 전극 특성 연구
- 센서 산화전극 형태에 따른 침전 반응 특성 연구
- 센서 산화전극 순도에 따른 침전 반응 특성 연구

○ 센서 하우징 설계 및 제작
- 전극 재질과 전극 형태를 반영한 센서 하우징 설계 및 제작

○ 전기량 적정 방식 회로 설계
- 일정 산화전류 인가 회로 설계
- 기준전압 및 산화전류 제어 회로 설계
- 산화 시 변화되는 전기적인 신호를 검출 할 수 있는 검출회로 설계

○ PCB 설계 및 제작

- PCB pattern에 의한 noise 해석 및 차단
- 방사 noise 저감 설계
- 아날로그 GND와 디지털 GND의 절연 처리

○ 측정부 하우징 설계 및 제작
- 사용자 편이성을 고려한 측정부 설계

○ 연산/제어 알고리즘 개발
- 산화전류 변화에 따른 측정전압 변화를 이용한 제어 및 연산 알고리즘 설계
- 시료 내 염화이온 함량에 따른 단계별 산화전류 인가 변화 제어 알고리즘 설계
- 산화 전류 제어를 통한 측정 시간 변화 알고리즘 설계

○ 염화물 측정기 제품화 연구
- 바탕용액 제품화 연구
- 현장 사용 및 사용자 편이성을 고려한 측정기 Case 설계
- 현장 사용에 따른 굳지 않은 콘크리트(레미콘) 블리딩수 추출 장치 개발
- 전기량 적정 방식 휴대형 염화물 측정기 제품화

○ 현장적용시험
- 현장적용시험을 위한 실제 시료를 이용한 성능 평가
- 쌍용양회공업(주) 기술연구소 현장적용시험
- (주)동양/건재부문 기술연구소 현장적용시험
- 한국콘크리트시험원 현장적용시험

제2장 국내외 기술 개발 현황

제1절 국내외 관련 기술 특허 동향

1. 국내외 관련 특허 현황 및 기술 비교

구분		출원인	제목
선행1	한국공개특허 10-1998-052632 (1998.09.25 공개)	대우전자(주)	염화물 측정장치
선행2	일본공개특허 2008-170421 (2008.07.24 공개)	아라미츠전기공업(주)	염화물 이온 농도의 측정・관리 장치 및 방법
선행3	한국공개특허 2012-0064907 (2012.06.20 공개)	대윤계기산업(주)	이온선택성 전극을 이용한 염화이온 측정시스템 및 세정장치
선행4	한국공개특허 2000-0050630 (2000.08.05 공개)	차근식	친수성 폴리우레탄을 보호막으로 사용한 염화이온 선택성 전극
선행5	일본공개특허 2017-133935 A (2017.08.03. 공개)	KEIO GIJUKU	잔류 염소 측정 방법 및 잔류 염소 측정 장치
선행6	일본등록특허 3792981 B2 (2006.04.14. 등록)	SCREEN HOLDINGS CO LTD	염소 농도 측정 장치
선행7	미국등록특허 9513255 B2 (2016.12.06. 등록)	Veolia Water Solutions & Technologies Support	Device for measuring the free chloride content of water
선행8	미국공개특허 2017-0089860 A1 (2017.03.30. 공개)	KURITA WATER INDUSTRIES LTD	RESIDUAL CHLORINE MEASURING APPARATUS AND METHOD OF MEASURING RESIDUAL CHLORINE

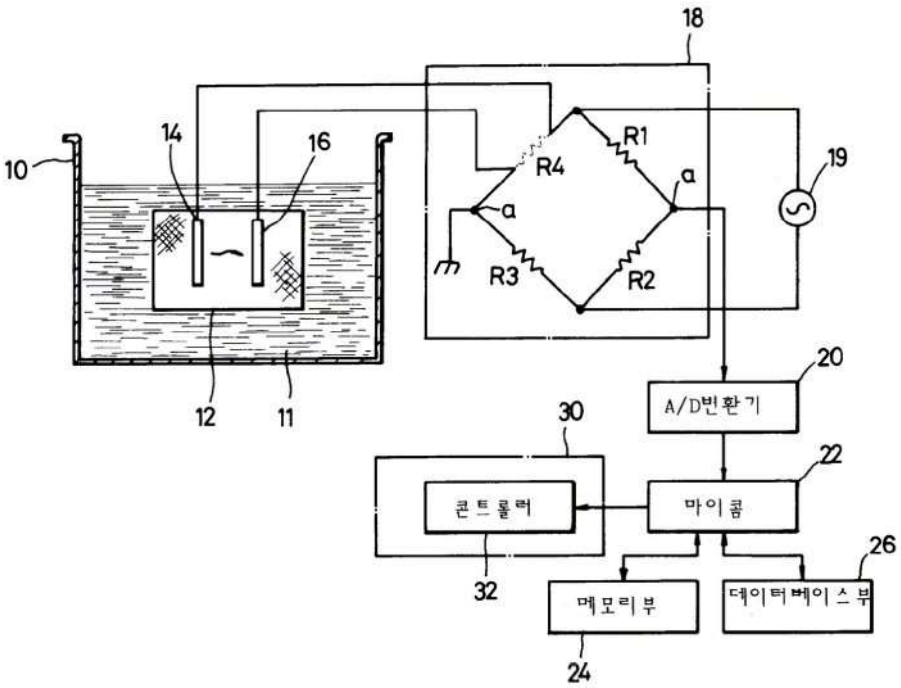
선행 1	KR 1998-052632		
출원일자	1996. 12. 24	공개일자	1998. 09. 25
출원인	주식회사 대우전자		
제목	염화물 측정장치		

선행기술

[기술개요]

선행 1은 염화물 측정장치에 관한 것으로, 일정량의 염화물이 녹아있는 물속에 담겨지는 한쌍의 구리막대(14, 16)와, 상기 한쌍의 구리막대(14, 16)를 포함하여 복수의 저항(R1-R3, Rx)이 대칭되게 구성된 브리지형 회로(18)와, 상기 브리지형 회로(18)의 양단일측에 일정크기의 전압을 공급시키는 전원공급부(19)와, 상기 브리지형 회로(18)의 양단일측으로부터 입력되는 아날로그신호를 정형화된 디지탈신호로 변환시키는 아날로그/디지탈변환기(20)와, 상기 아날로그/디지탈변환기(20)에서 변환되어 입력된 디지탈신호를 판단하여 제어신호를 출력시키는 마이콤(22)과, 상기 마이콤(22)의 제어나 주변장치의 구동에 필요한 프로그램이나 기준데이터가 내장되어 있는 메모리부(24)와, 염화물의 농도에 관한 기준되는 데이터정보를 상기 마이콤(22)로 입출력시키는 데이터베이스부(26)와, 상기 마이콤(22)에서 제어되어 판단된 염화물의 농도에 관한 데이터를 가시적인 수치로 환산하여 표시하거나 오염도 또는 화학적 산소 요구량이나 용존 산소량으로 변환시켜 필요로 하는 처리장치(30)를 제어하는 콘트롤러(32)를 구비하는 것을 특징으로 함

선행기술의 대표도면



검토의견

선행 1은 염화물 측정장치에 관한 것으로서, 한쌍의 구리막대(14, 16) 전극을 이용하여 염화물을 측정하는 것이 특징이나, 본 발명은 측정 정확도를 높이고, 측정 시간을 단축하기 위해 측정전압의 세기에 기초하여 이온화전극부 또는 기준전압부 중 적어도 어느 하나를 제어한 다는 점에서 선행 1과 차이점이 있음

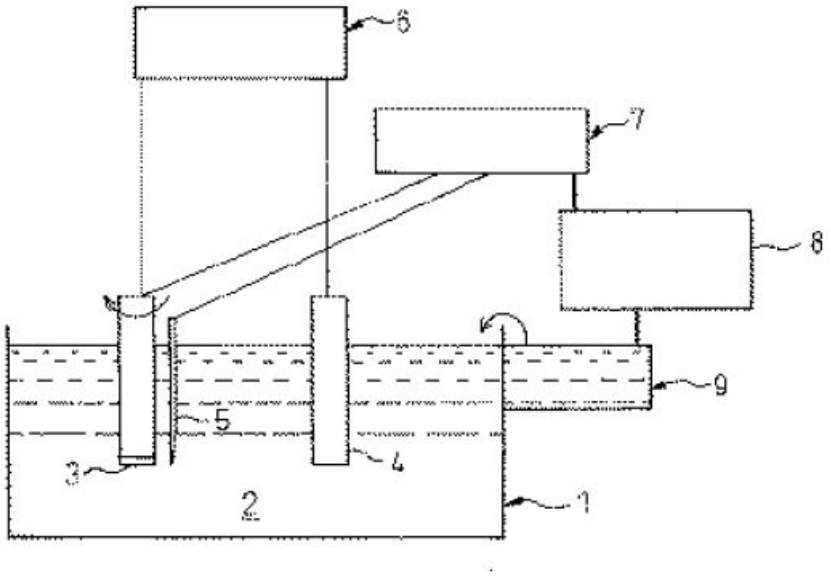
선행 2	JP 2008-170421		
출원일자	2007. 11. 30	공개일자	2008. 07. 24
출원인	주식회사 아라미츠 전기공업		
제목	염화물 이온 농도의 측정・관리 장치 및 방법		

선행기술

[기술개요]

선행 2는 염화물 이온 농도의 측정・관리 장치 및 방법에 관한 것으로서, 작업극(3), 반대극(4), 참조 전극(5)을 도금액(2) 중 침지시켜, 작업극과 반대극과의 사이 역전해 펄스 전류(pulsed current)를 흘려, 작업극과 참조 전극과의 사이의 전위 파형(shape of potential)을 검출해, 이 전위 파형(shape of potential)의 특정(D) 영역 시간의 길이를 미리 작성해둔 데이터와 비교하는 것으로, 염화물 이온 농도를 측정하는 것을 특징으로 함

선행기술의 대표도면



검토의견

선행 2는 염화물 이온 농도의 측정・관리 장치 및 방법에 관한 것으로서, 작업극(3), 반대극(4), 참조 전극(5)을 이용하여 염화물을 측정하는 것이 특징이나, 본 발명은 측정 정확도를 높이고, 측정 시간을 단축하기 위해 측정전압의 세기에 기초하여 이온화전극부 또는 기준전압부 중 적어도 어느 하나를 제어한 다는 점에서 선행 2와 차이점이 있음

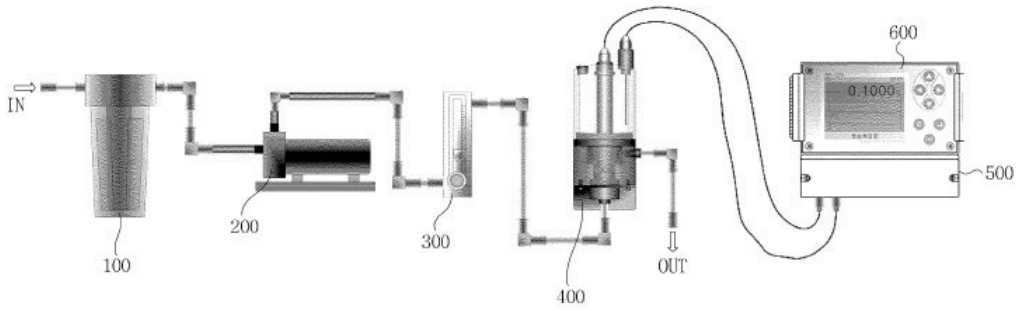
선행 3	KR 10-2012-0064907		
출원일자	2010. 12. 10	공개일자	2012. 06. 20
출원인	주식회사 대윤계기산업		
제목	이온선택성 전극을 이용한 염화이온 측정시스템 및 세정장치		

선행기술

[기술개요]

선행 3은 이온선택성 전극을 이용한 염화이온 측정시스템 및 세정장치에 관한 것으로서, 이온 선택성 전극(412) 및 기준전극(413)을 구비하여 상기 이온 선택성 전극(412) 및 기준전극(413)을 상기 시료에 접촉하여 상기 시료에 포함된 염화물을 측정하고, 세정부(420)를 구비하여 시스템의 유지관리가 용이한 것을 특징으로 함

선행기술의 대표도면



검토의견

선행 3은 이온선택성 전극을 이용한 염화이온 측정시스템 및 세정장치에 관한 것으로서, 이온 선택성 전극(412) 및 기준전극(413)을 이용하여 염화물을 측정하는 것이 특징이나, 본 발명은 측정 정확도를 높이고, 측정 시간을 단축하기 위해 측정전압의 세기에 기초하여 이온화전극부 또는 기준전압부 중 적어도 어느 하나를 제어한 다는 점에서 선행 3과 차이점이 있음

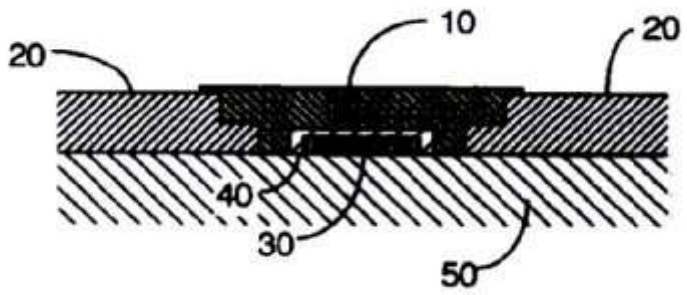
선행 4	KR 2000-0050630		
출원일자	1999. 01. 13	공개일자	2000. 08. 05
출원인	차근식		
제목	친수성 폴리우레탄을 보호막으로 사용한 염화이온 선택성 전극		

선행기술

[기술개요]

선행 4는 용액 중의 염화이온 활동도 측정을 위한 염화이온 선택성 전극에 관한 것으로, 구체적으로 염화은(AgCl), 염화 수은(HgCl2) 등과 같은 난용성 금속염 층 위에 친수성 폴리우레탄(hydrophilicpolyurethane)을 보호막(protecting membrane)으로 사용한 것으로, 전극 활성화 시간과 감응시간이 빠를 뿐만 아니라 브롬이온, 요오드이온 등과 같은 방해 이온종이나 단백질 등과 같은 거대분자의 흡착에 의한 영향을 줄여 정확한 염화이온의 측정값을 얻을 수 있는 것을 특징으로 함

선행기술의 대표도면



검토의견

선행 4는 용액 중의 염화이온 활동도 측정을 위한 염화이온 선택성 전극에 관한 것으로, 난용성 금속염 층 위에 친수성 폴리우레탄(hydrophilic polyurethane)을 보호막(protecting membrane)으로 사용하여 염화물을 측정하는 것이 특징이나, 본 발명은 측정 정확도를 높이고, 측정 시간을 단축하기 위해 측정전압의 세기에 기초하여 이온화전극부 또는 기준전압부 중 적어도 어느 하나를 제어한 다는 점에서 선행 4와 차이점이 있음

선행 5	JP 2017-133935 A (공개번호) / JP 2016-013934 (출원번호)		
출원일자	2016. 01. 28	공개일자	2017. 08. 03
출원인	KEIO GIJUKU		
제목	잔류 염소 측정 방법 및 잔류 염소 측정 장치		

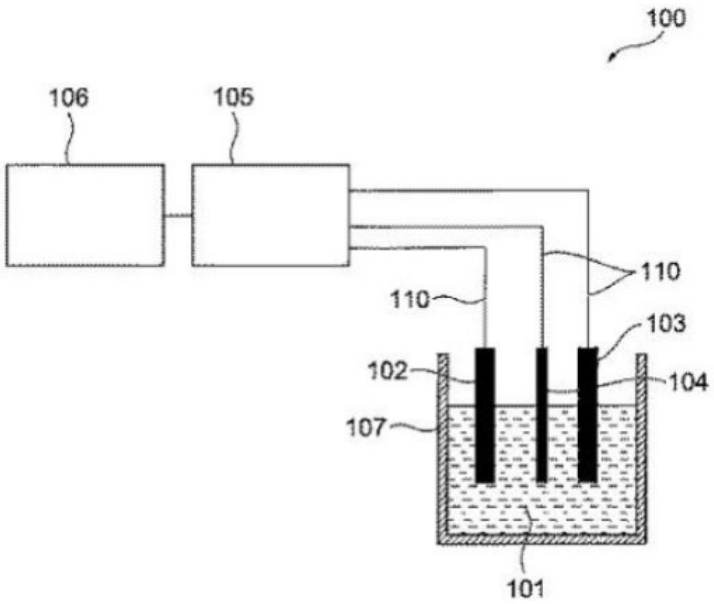
선행기술

[기술개요]

선행 5는 잔류 염소 측정 방법 및 잔류 염소 측정 장치에 관한 것으로, 유해한 시약을 이용하지 않고 객관적인 측정 결과를 얻을 수 있으며, 전위창의 영향을 받지 않고, 정확하고 간편한 유리 잔류 염소 농도를 측정하는 방법 및 장치를 제공하도록, 잔류 염소를 함유할 가능성이 있는 시료 용액에 작용 전극, 대향 전극 및 참조 전극을 접촉시키고 상기 작용 전극과 상기 참조 전극 사이에 전압을 인가하여 당해 전압 하에서의 상기 작용 전극으로 흐르는 전류값을 측정함으로써, 상기 시료 용액에 포함되는 잔류 염소 농도를 측정함

보다 구체적으로, 상기 작용 전극이 붕소를 도핑한 도전성 다이아몬드 전극이며, 상기 참조 전극이 은/산화은 전극이고 (i) 상기 은/산화은 전극에 대한 상기 도전성 다이아몬드 전극의 전위를 0V~+1.6 V의 범위 내의 소정 전위로 했을 때의 전류값을 측정해 차아염소산 이온에 기초한 잔류 염소 농도를 산출하고, (ii) 상기 은/산화은 전극에 대한 상기 도전성 다이아몬드 전극의 전위를+0.4V~-1.0 V의 범위 내의 소정 전위로 했을 때의 전류값을 측정해 차아염소산에 기초한 잔류 염소 농도를 산출하며, (iii) 상기 (i)이 산출한 차아염소산 이온에 기초한 잔류 염소 농도와 상기 (ii)가 산출한 차아염소산에 기초한 잔류 염소 농도를 가산하고 상기 가산해 얻어진 합계 잔류 염소 농도를 상기 시료 용액의 잔류 염소 농도로 함

선행기술의 대표도면



검토의견

선행 5는 염화물 측정장치에 관한 것으로서, 작용 전극이 붕소를 도핑한 도전성 다이아몬드 전극이며, 참조 전극이 은/산화은 전극을 이용하는 것이 특징이나, 본 발명은 측정 정확도를 높이고, 측정 시간을 단축하기 위해 측정전압의 세기에 기초하여 이온화전극부 또는 기준전압부 중 적어도 어느 하나를 제어한 다는 점에서 선행 5와 차이점이 있음

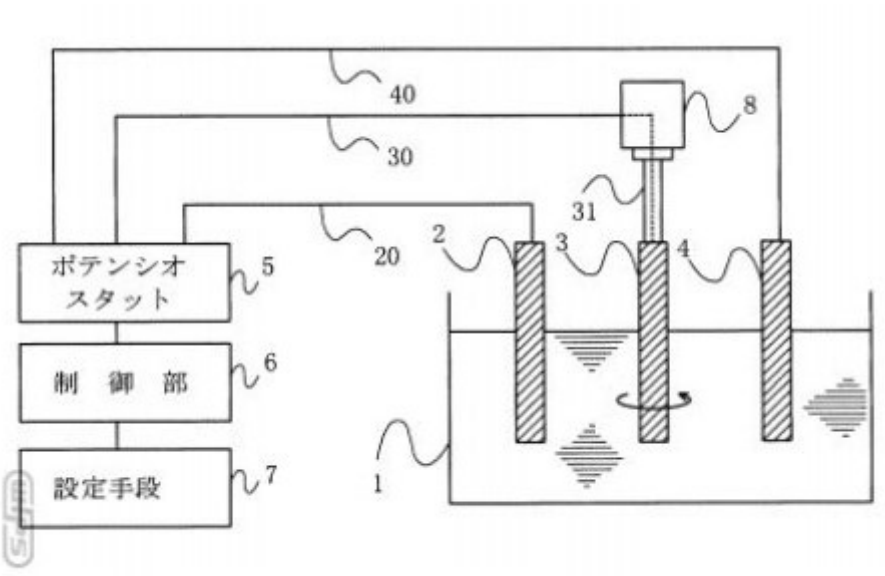
선행 6	JP 3792981 B2 (등록번호) / JP 2000-080144 (출원번호)		
출원일자	2000.03.22	등록일자	2006.04.14
출원인	SCREEN HOLDINGS CO LTD		
제목	염소 농도 측정 장치		

선행기술

[기술개요]

선행 6은 염소 농도 측정 장치에 관한 것으로서, 은/염화은 전극의 열화로 인한 측정 오차를 최소화하여 염소 농도의 측정을 정확하게 수행할 수 있도록, 도금액을 수용하는 측정 셀과 측정 셀 내에 배치되는 반대극과 측정 셀 내에 배치되는 작용 전극과 측정 셀 내에 배치되는 기준 전극과 기준 전극에 대한 작용 전극의 전위가 소정의 전위가 되도록 전류를 작용 전극과 반대극 사이에 흐르게 하는 전원과 작용 전극과 반대극 사이에 흐른 전류값에 기초하여 도금액의 염소 농도를 구하는 제어부를 구비함

선행기술의 대표도면



검토의견

선행 6은 염화물 이온 농도의 측정・관리 장치 및 방법에 관한 것으로서, 기준 전극에 대한 작용 전극의 전위가 소정의 전위가 되도록 작용 전극과 반대극 사이에 전류를 흐르게 하는 것이 특징이나, 본 발명은 측정 정확도를 높이고, 측정 시간을 단축하기 위해 측정전압의 세기에 기초하여 이온화전극부 또는 기준전압부 중 적어도 어느 하나를 제어한 다는 점에서 선행 6과 차이점이 있음

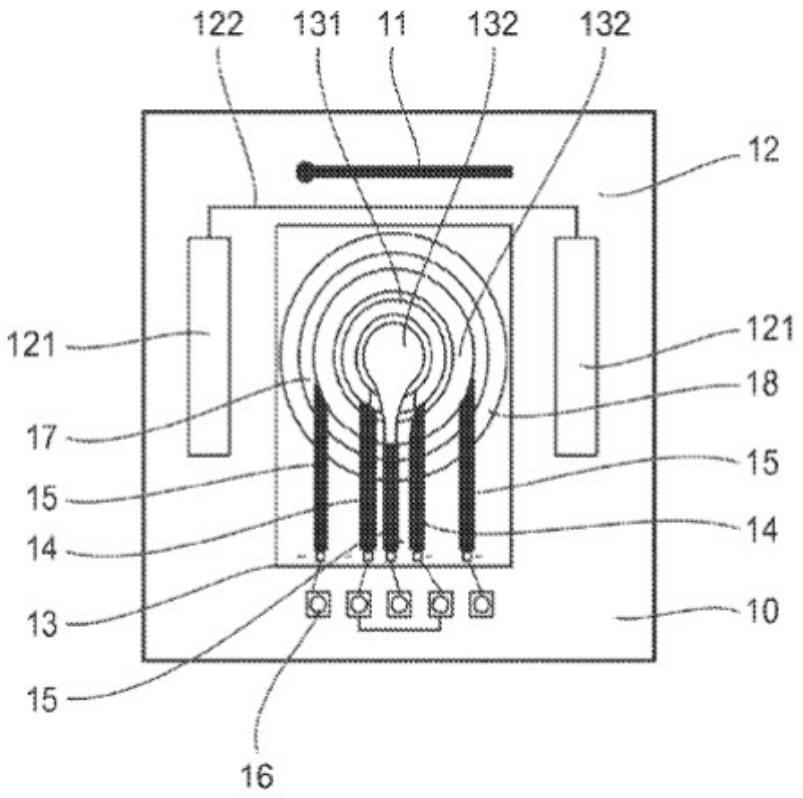
선행 7	US 9513255 B2 (등록번호) / US 14/234921 (출원번호)		
출원일자	2012. 07. 25	등록일자	2016. 12. 06
출원인	Veolia Water Solutions & Technologies Support		
제목	Device for measuring the free chloride content of water		

선행기술

[기술개요]

선행 7은 물이 함유하는 염소이온을 측정하는 장치에 관한 것으로서, 측정장치의 회로는 친수성 막으로 코팅 된 제 1 및 제 2 작동 전극을 포함하며, 전력 공급 및 바이어싱 회로는 제 1 작동 전극과 기준 전극 사이에 일정한 전압을 전달하고, 제 2 작동 전극과 카운터 전극 사이에 일정한 전류를 전달하도록 구성됨. 여기서, 측정 회로는 카운터 전극과 제 1 작동 전극 사이의 전류를 측정하며, 프로세싱 회로는 측정 회로에 의해 측정 된 전류에 기초하여 염소 농도를 결정하기 위해 제공됨.

선행기술의 대표도면



검토의견

선행7은 물이 함유하는 염소이온을 측정하는 장치에 관한 것으로서에 관한 것으로서, 전해질의 성질이 시간이 지남에 따라 변형되는 것을 보완하기 위한 것이나, 본 발명은 측정 정확도를 높이고, 측정 시간을 단축하기 위해 측정전압의 세기에 기초하여 이온화전극부 또는 기준전압부 중 적어도 어느 하나를 제어한 다는 점에서 선행 7과 차이점이 있음

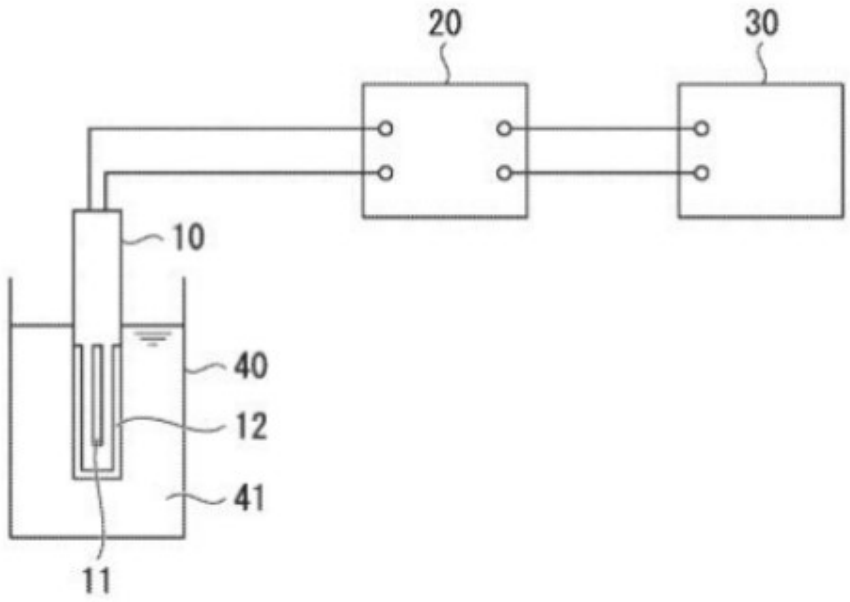
선행 8	US 2017-0089860 A1 (공개번호) / US 15/258817 (출원번호)		
출원일자	2016.09.07	공개일자	2017.03.30
출원인	KURITA WATER INDUSTRIES LTD.		
제목	RESIDUAL CHLORINE MEASURING APPARATUS AND METHOD OF MEASURING RESIDUAL CHLORINE		

선행기술

[기술개요]

- 선행 4는 잔여 염소를 측정하는 잔여 염소 측정 장치와 방법에 관한 것으로, 구체적으로 샘플 용액에서 가라앉는 검출 전극(검출 전극은 금 또는 플래티늄으로 만들어진다); 샘플 용액에서 가라앉는 상대 전극(상대 전극은 은/은 염화물로 만들어진다); 전압 인가 디바이스(전압 인가 디바이스는 검출 전극과 상대 전극간에 전압을 인가시킨다); 검출 전극과 상대 전극 사이에서 흐르는 산화 환원 전류를 측정하는 네티즌; 그리고 네티즌에 의해 측정되는 것으로 전압 인가 디바이스를 제어하고, 산화 환원 전류를 획득하는 제어부를 포함함

선행기술의 대표도면



검토의견

선행4는 잔여 염소를 측정하는 잔여 염소 측정 장치와 방법에 관한 것으로, 검출 전극의 표면이 벤조트리아졸과 같은 성분이 막을 형성하는 문제점을 개선하는 것이 특징이나, 본 발명은 측정 정확도를 높이고, 측정 시간을 단축하기 위해 측정전압의 세기에 기초하여 이온화전극부 또는 기준전압부 중 적어도 어느 하나를 제어한다는 점에서 선행 4와 차이점이 있음

제2절 국내외 관련 기술 동향

국내에서는 레미콘, 콘크리트 등에 함유된 염소이온 농도를 측정하기 위한 방법으로 국내 기업에 의해 개발된 염화이온선택성 전극을 이용한 전위차법 염화이온 측정기가 가장 널리 이용되고 있으나, 건설전문위원회의나 관련 학회 등을 통해 방해이온에 영향을 받지 않는 측정기술의 개발과 보급에 대한 필요성 대두되고 있다.
염화이온선택성 전극을 이용한 전위차법 염화이온 측정기의 경우 혼화제 및 수입 재활용 시멘트 사용 증가 등으로 인해 발생된 다양한 음이온에 의한 방해작용에 따른 수치 이상이 간헐적으로 발생되어 품질관리에 어려움을 겪고 있는 실정이다.
최근 이러한 특정 음이온에 의한 방해 작용을 최소화하기 위한 방법으로 일정 전압/전류 인가를 통해 생성된 양이온과 염소이온의 침전을 통해 염소이온 함량을 측정하는 전기량 적정 방식의 제품화 연구가 진행되고 있다.
아직까지 국내에서는 전기량 적정 방식의 측정 장비는 출시되지 못하고 있는 실정이나 해외의 경우 일본 Ashahi Life Science의 SALMATE-100 등이 출시되어 판매되고 있다.



그림 2.1. 일본 Ashahi Life Science의 SALMATE-100.

국내에 수입되는 제품의 경우 장비 및 사용되는 바탕용액, 전극 등 소모품 또한 고가로 필수 장비임에도 불구하고 제한적으로 사용되고 있는 실정으로 장비 국산화를 통한 저변확대가 시급한 실정이다.
전 세계적으로 토목/건축 기술 발달에 따른 고층화로 인하여 건설물의 내구성 등에 대한 중요성이 확대되고 있으며, 이러한 상황에 부합한 염화이온 측정 기술에 대한 연구 개발이 일본 등 선진국에서 활발히 진행되고 있는 상황이다.
외국에서도 레미콘, 콘크리트 등에 함유된 염화이온 함량을 측정하기 위한 방법으로 염화이온선택성 전극을 이용한 전위차법 염화이온 측정기가 이용되었으나 전기량 적정 방식의 염화이온 측정 장치로 대체되고 있으며, 특히 일본의 경우 시멘트 및 기타 혼합 성분의

다양화에 대처하기 위하여 기존 전위차법 측정기술에서 적정법 측정기술을 적용한 제품(Ashahi Life Science의 SALMATE-100 등)이 출시되어 시장을 선점하고 있는 상황이다.

제3절 연구개발 기술 설명

1. 기술의 우수성

콘크리트에 포함된 염화이온을 정량하는 방법으로는 1) Mohr법, 수은 적정법 등과 같은 고전적인 침전 적정 방법, 2) 염화이온과 금속염과의 반응에 따라 생성되는 금속 착이온의 특정한 흡수 파장 영역에서의 흡광도를 측정하여 염화이온을 정량하는 티오시안산 제2수은법, 크롬산은법 등과 같은 분광학적 방법, 3) 염화이온 선택성 전극을 사용한 전위차법, 일정 전류 전해에 의해 시약을 전해적으로 발생시켜 적정에 필요한 전기량에서 정량 분석을 하는 전기량 적정법 등 전화학적 방법이 있다.

현재, 콘크리트 내 염소이온 농도를 측정하기 위한 방법으로 시료의 전처리, 현장측정이 가능한 장비 휴대성 등을 고려한 염소이온선택성 전극을 이용한 전위차법 염소이온 측정기가 가장 널리 이용되고 있었다.

그러나, 기능성 시멘트, 혼화제 및 수입 재활용 시멘트 사용 증가로 염소이온선택성 전극을 이용한 염소이온 측정 시 방해작용을 일으키는 NO_3-, SCN^-, SO_4^{2-}, Br^- 등의 다양한 음이온의 종류와 함량 증가에 따른 수치 이상이 간헐적으로 발생되어 품질관리에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

이러한 특정 음이온에 의한 방해 작용을 최소화하기 위한 방법으로 일정 전압/전류 인가를 통해 생성된 양이온과 염소이온의 침전을 통해 염소이온 함량을 측정하는 전기량 적정 방식의 제품화 연구가 진행되고 있다.

전기량법의 경우 염화이온 선택성 전극을 사용한 전위차법 염화이온 측정 장치에 비해 시료 내 미량 포함된 SCN^-, SO_4^{2-}, Br^-, I^- 등의 이온종들에 의한 방해 작용이 적으며, 발생 전류의 크기를 변화만으로 고농도에서 극저농도까지 넓은 범위에서 분석이 가능한 장점을 가지고 있다.

아직까지 국내에서는 전기량 적정 방식의 측정 장비는 출시되지 못하고 있는 실정이나 해외의 경우 일본 Ashahi Life Science의 SALMATE-100 등이 출시되어 판매되고 있다.

국내에 수입되는 제품의 경우 장비 및 사용되는 바탕용액, 전극 등 소모품 또한 고가로 필수 장비임에도 불구하고 제한적으로 사용되고 있는 실정으로 장비 국산화를 통한 저변확대가 시급한 실정이다.

2. 기술의 독창성

은이온이나 수은이온을 이용한 금속 침전에 의한 적정법은 최종적으로 지시약의 변색에 의해 염화이온의 양을 측정하는 방법으로 현장 현시 적용에 제한적이며, 염화이온과 금속염과의 반응에 따라 생성되는 금속 착이온의 특정한 흡수 파장 영역에서의 흡광도를 측정하여 염화이온을 정량하는 분광학적 방법은 시료의 탁도 등에 영향을 받기 때문에 시료의 전처리 단계가 필요하며, 분석 장치가 복잡하여 현장에서 측정하기 위한 소형화가 어렵다는 단점이 있어 현장에서 사용하기에는 부적절한 방법이다.

반면, 액체 시료 내 존재하는 분석 물질과의 전기 화학적인 반응에 의한 전기적 변화를 측정함으로써 분석 물질의 정량이 가능한 전기화학적 방법은 분석 물질에 대한 선택성이 우수하고 감응시간이 수초 이내로 짧을 뿐 만 아니라 대량분석이 용이하며, 분광학적 분석방법과는 달리 시료의 탁도에 영향을 받지 않기 때문에 시료의 전처리 단계가 필요 없어 비교적 간단하게 측정 장치를 구현할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

전기화학적 염화이온 검출 방법에는 염화이온선택성 전극을 이용하여 염화이온 농도에 따른 전위 변화를 측정하는 전위차법, 일정 전압/전류 전해에 의해 시약을 전해적으로 발생시켜 적정에 필요한 전기량에서 정량 분석을 하는 전기량법 (coulometry) 등이 이용되고 있다.

염화이온선택성 전극을 사용한 전위차법의 경우 염화이온의 농도에 따른 막 표면의 전위차 변화를 이용하여 염화이온을 정량하는 방법으로 시료 중 이온 크기, 전기음성도 등이 유사한 CN^-, SCN^-, SO_4^{2-}, NO_2^-, Br^-, I^- 등의 음이온이 포함될 경우 방해작용에 의해 염화이온 함량이 증가하는 단점을 나타낸다.

반면, 본 과제를 통하여 개발하고자 하는 전기량 적정 방식의 염화이온 측정 시스템의 경우 은(Ag) 재질의 산화 전극에 일정 전압/전류를 인가하게 되면 다음과 같은 반응에 의해 Ag^+ 이온이 생성되고 생성된 Ag^+ 이온이 시료 내의 Cl^- 이온과 반응하여 AgCl 침전이 생성되며, AgCl 침전은 Cl^- 이온이 모두 소진될 때까지 생성된다.

$$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

반응이 완결되어 종말점에 도달할 때까지 사용되는 전기량은 전류의 크기와 반응이 종결될 때까지 소요된 시간으로부터 계산할 수 있으며, 이러한 전기량으로 시료 내 염화이온 함량을 정량할 수 있다.

시료 내 CN^-, SCN^-, SO_4^{2-}, NO_2^-, Br^-, I^- 등의 방해이온이 포함될 경우에도 Ag^+ 이온과 침전을 형상하지 않는 음이온의 경우에는 방해작용을 받지 않기 때문에 전위차법에 비해 정확하게 콘크리트 내 염화이온 함량을 측정할 수 있으며, 발생 전류의 크기를 변화만으로 고농도에서 극저농도까지 넓은 범위에서 분석이 가능한 장점을 가지고 있다.

제3장 연구 수행 내용 및 성과

제1절 연구개발 배경

1. 레디믹스트 콘크리트의 제조

가. 사용재료 관리

- 레미콘의 제조 공정은 계량과 혼합이라는 단순한 과정에 지나지 않지만 사용재료의 품질 편차가 크고, 모든 공정을 기계적·자동적으로 완전히 안정된 상태로 관리 가능한 제조기술이나 설비가 정리 되어있지 않음
- 레미콘 공장에서 콘크리트를 제조하는 경우, 생산자는 KS F 4009의 규정과 기술표준원이 정한 『레디믹스트 콘크리트에 관한 KS 표시 인증 심사기준』에 의해 콘크리트의 품질을 보증하도록 충분한 품질관리가 요구됨
- 생산자는 소요의 품질을 확보하기 위해 제조공정에서 관리해야만 하는 항목이 정해져 있고, 제품품질의 목표를 달성하기 위하여 필요한 관리 폭을 항목별로 규정

(1) 시멘트

- 시멘트의 물리·화학적 성질은 매월 시험성적서를 통하여 확인해야 하고 시멘트의 시험결과가 시멘트 종류별 한국산업표준(KS) 항목에 정하고 있는 품질규정을 만족하도록 관리
- 시멘트는 일반적으로 사일로에 보관하고 보관 및 수송 중에 다른 종류의 시멘트와 섞이지 않도록 주의

표 3.1. 시멘트의 품질 시험 및 검사

구분	관리 항목	품질 기준	비고
시멘트	KS에 규정된 품질 항목	KS L 5201 KS L 5210 KS L 5211 KS L 5401	- 검사항목에 대하여 매 입고 시 자체검사 실시 - 품질이 안정되었다고 판단될 경우 제조공장의 시험성적서로 대체 가능

(2) 골재

- 골재의 품질검사는 구입 계약 시 자체적으로 시험을 실시하거나 공인기관의 시험성적서에 따라 품질을 확인
- 골재의 시험결과가 골재의 종류에 따라 KS F 2527(콘크리트용 골재) 또는 이와 동등 이상의 품질이어야 하며, 골재의 보관 또는 운송중에는 굵은 입자 등이 분리되지 않도록 주의
- 2종 이상의 골재를 혼합하여 사용하는 경우에는 혼합하는 골재의 종류, 혼합비율, 혼합방법을 명시하고 혼합된 골재의 품질을 시험하여야 하며, 골재원이 변동될 때 또는

품질변동이 있을 때에는 그때마다 검사를 실시

표 2.2. 골재의 품질 시험 및 검사

구분	관리 항목	품질 기준	비고
골재	KS F 2527에 규정된 품질 항목	KS F 2527	- 검사항목에 대하여 매 입고 시 자체검사 실시 - 공인시험기관의 시험성적서로 대체 가능

(3) 혼화재료 및 사용수

- 혼화재료는 플라이애쉬, 고로슬래그 미분말, 화학혼화제 등 종류가 많고 그 사용방법과 효과도 다르기 때문에 품질과 시험성적을 잘 검토하여 콘크리트나 강재에 나쁜 영향을 미치지 않는 것을 선정하며, 사용할 때는 미리 사용자의 승인을 얻어야 함
- 혼화재료의 품질검사로 혼화재는 상표, 고화물의 유무 등 신선도를 확인하고 혼화재료의 성분이나 물성에 대해서는 제조회사에서 제공한 시험성적서에 의해 확인
- 혼화재료의 염화물량에 대해서는 염화물량 규제를 고려하여 염화물량이 적은 것을 선정하여야 하며, 혼화제 용액의 경우 액체비중을 비중계로 측정하여 품질을 개략적으로 확인
- 혼화재료의 반입 및 품질관리를 위한 시험, 검사는 한국산업표준(KS)을 표준으로 하고, 그 결과가 혼화재료의 종류에 따라 품질규정을 만족하여야 함
- 혼화재료의 저장에 있어서 혼화재는 사일로에 보관하는 방법과 실내에 보관하는 방법이 있으나, 시멘트의 경우와 유사한 방법으로 보관이 필요하며 포대로 저장하는 경우 저장기간을 짧게 하며 시트 등을 덮어 방습에 유의
- 혼화제 용액은 저장탱크에 보관하고 이물질이 혼합되지 않도록 하고, 장기적인 보관에 의해 침전되거나 품질이 변화되지 않도록 하며, 직사광선이나 동결에 의해 변질되는 것도 있으므로 주의하여야 함
- 사용수로 사용되는 회수수의 경우 슬러지수의 농도를 시멘트양에 대한 슬러지 고형분이 3 % 이하가 되도록 관리

표 3.3. 혼화재료 및 사용수의 품질 시험 및 검사

구분	관리 항목	시험검사 방법	비고
혼화재료	KS F 2560, KS F 2561, KS F 2562, KS F 2563, KS F 2567, KS L 5405 규정된 품질 항목	제조회사의 시험성적서에 의한 확인 또는 해당 KS 규정된 방법	- 검사항목에 대하여 월 1회 이상 제조사의 시험성적서를 확인 또는 자체에서 시험을 실시 - 공인시험기관의 시험성적서로 대체 가능
사용수	KS F 4009	KS F 4009 부속서2	- 회수수는 품질변동 및 배합설계에 차질이 없도록 관리주기를 정하여 관리

나. 레디믹스트 콘크리트의 제조

- 레미콘 공장에서 콘크리트를 제조하기 위해서는 필요한 원재료의 인수·저장·공급설비, 배치 플랜트내의 계량 직전의 원재료를 일시 저장하는 각 재료의 저장빈, 계량·혼합설비 및 기타 부대설비 등이 제조 공정에 따라 필요
- 소요의 품질을 가진 레미콘을 제조하기 위해서는 각 설비가 각각 요구되는 능력을 발휘할 필요가 있으므로 일상 점검 및 정비에 따른 적절한 상태의 유지 및 관리를 적극적으로 하는 것이 중요
- 국내의 레미콘에 관한 규격에서 고정식 믹서에서 완전히 믹싱 후 에지데이터 트럭 등으로 운반하는 방식의 센트럴 방식만을 규정하고 있으며, KS 표시 허가 공장으로 지정받기 위해서는 이 방식을 선택하여야함
- 레미콘을 생산하는 배처플랜트는 일반적으로 재료의 저장설비, 계량설비, 혼합설비, 관리장치 및 부대설비로 구성되어야 함
- 각 재료는 운송설비를 통해 배처플랜트 내의 각 재료 저장조로 운송되고 저장조에 있던 각 재료는 컨트롤 패널의 조작에 의해 계량조에서 소요의 양 만큼 계량되어 믹서에 투입된 후 믹서에 의해 혼합된 콘크리트가 호퍼를 통해 레미콘 운반차에 적재되는 과정을 갖고 있어야 함

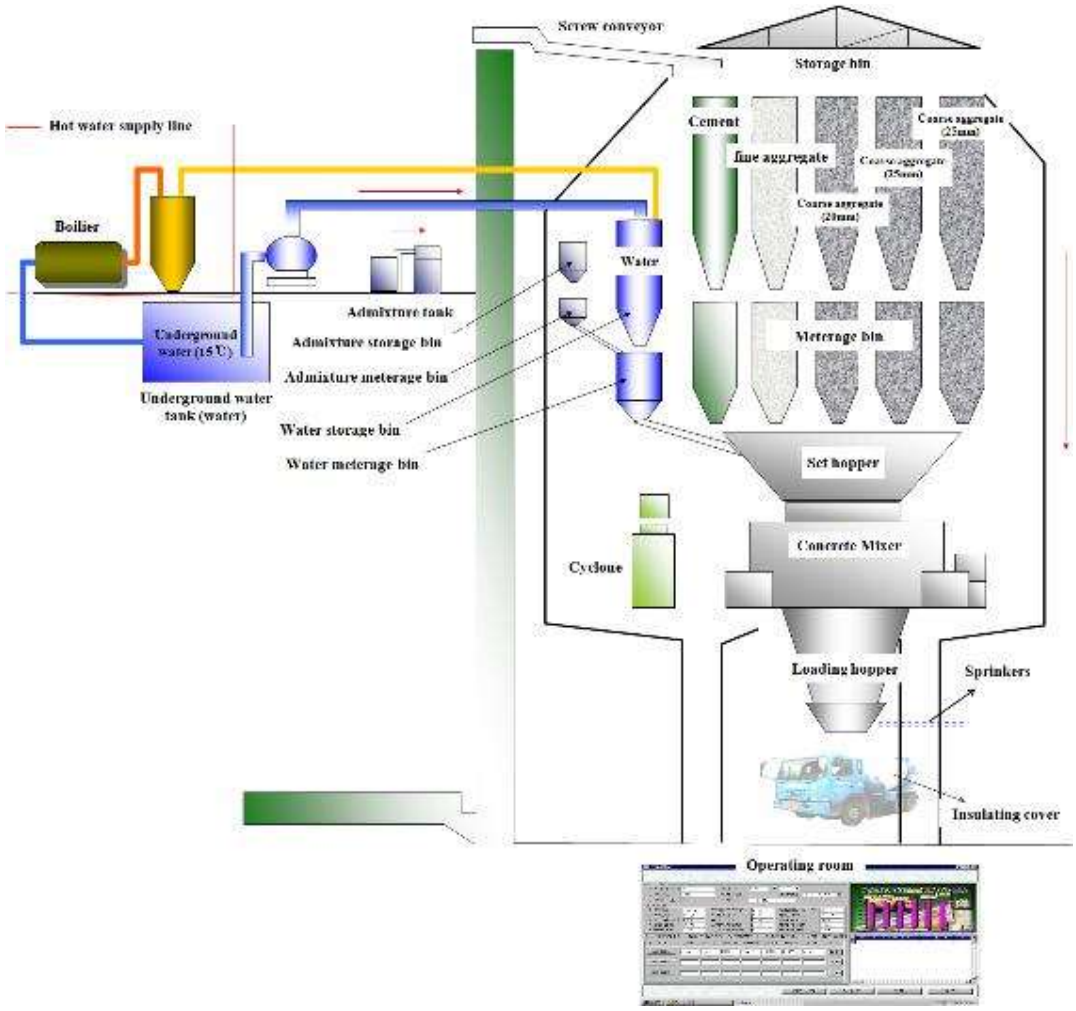


그림 3.1. 레디믹스트 콘크리트의 제조공정.

(1) 제조관리

- 레미콘 공장에서 콘크리트를 제조할 때 실시하는 품질관리 시험항목은 다음과 같음
  ① 골재의 입도나 실적률은 콘크리트의 워커빌리티, 공기량은 물론 강도에도 영향을 미치므로 골재의 입도나 실적률이 상이할 경우 배합을 보정하기 위해 측정
  ② 회수수 중 슬러지 고형분은 콘크리트 제조에 사용될 경우 콘크리트 중 단위시멘트양에 대하여 3 %를 초과할 경우 품질 변동의 원인이 될 수 있으므로, 슬러지 고형분율을 상시 관리 할 필요가 있어 KS F 4009 부속서 2의 방법에 따라 확인
  ③ 잔골재의 표면수율을 보정하지 않는 경우 단순히 콘크리트에 물을 가감하는 결과로 심각한 품질변동을 초래하기 때문에 철저히 관리해야 할 대상
  ④ 계량오차는 계량기 자체에 의한 오차 및 저장조의 재고량이나 재료의 투입, 기타의 조작 등에 의한 동적 작용의 오차가 있으며, 이 중 동적 작용에 의한 오차는 쉽게 조정하기 힘들기 때문에 각 재료의 계량오차가 적당한 한계 이내에 들도록 관리
- 계량오차는 자체의 오차(정하중 검사에 의한 오차)와 계량조 속의 재료상태, 계량기에 재료를 공급하는 게이트의 개폐동작 등에 의해 생기는 오차의 합계로 나타나므로, 이것들에 대해서 충분히 조정해둘 필요가 있음

표 3.4. 레미콘 공장에서 제조할 경우의 품질관리 시험

관리 항목	품질 특성	시험 방법	비고
잔골재	조립률	KS F 2502	경량골재는 사용할 때마다
굵은골재	실적률	KS F 2505	
슬러지수	고형분	KS F 4009 부속서	회수수를 사용할 때
계량	계량 정밀도	눈으로 확인	영점, 설정값 확인
		동하중 시험	연속 10배치
워커빌리티	균일성	눈으로 확인	전체 배치
	슬럼프	KS F 2402	전체 배치
공기량	공기량	KS F 2421	
강도	압축강도	KS F 2403	대표적인 콘크리트
용적	단위용적질량	KS F 2409	
콘크리트 온도	온도	온도계	
염화물량	**염소이온농도**	**KS F 4009 부속서**	**바닷모래의 경우**

(2) 제품검사

- 제품검사란 레미콘 생산자 입장에서 KS F 4009의 운반시간 규정처럼 제조된 레미콘이 공사지점에 배출되기까지 제품의 품질관리와 품질보증을 위해 생산되는 레미콘이 안정된 품질을 확보하고 있는지 확인하는 것임
- 연속 생산되는 동일 규격 레미콘은 150m^3당 1회(3개 공시체)씩 3회 값을 1로트로 하여

제품검사를 실사하고 그 결과를 토대로 납품되는 콘크리트의 품질이 구매자의 요구사항에 맞는지 확인

- 생산자는 구매자에게 인도되는(레미콘 에지데이터 트럭에서 콘크리트가 배출되는) 지점에서 KS F 4009에서 요구하는 품질을 보증하는 제품의 품질을 확인하기 위한 제품검사를 실시
- 제품검사 항목으로는 슬럼프, 공기량, 압축강도 및 염화물량 등이 있으며, KS 규격 레미콘의 제품검사는 구매자에게 인도하는 수입검사를 할 때 실시하는 것이 일반적임

표 3.5. 레미콘 제품 검사 항목(KS F 4009)

공정	관리 항목	품질 특성	시험 방법	비고
운반	콘크리트 품질	슬럼프	KS F 2402	KS F 4009 검사 규정에 따라 실시
		공기량	KS F 2421	
		압축강도	KS F 2403	
		단위용적질량	KS F 2409	경량 콘크리트 등 단위용적질량이 지정된 콘크리트
		염화물량	**KS F 4009 부속서**	

2. 염해에 의한 콘크리트의 성능 저하

염해의 종류에는 염분에 의한 콘크리트의 열화와 화학변화에 의한 철근의 부식, 황산염에 의한 콘크리트의 부피팽창, 열화 및 균열에 의한 철근의 부식, 해수의 물리적 에너지에 의한 침해 등으로 구분되며, 염해에 의한 콘크리트의 물리적 및 화학적 열화 현상은 표 2.1을 참조

표 3.6. 염해에 의한 콘크리트의 성능 저하

항목		**종류**	**원인**	**콘크리트와 철근에 미치는 영향**
콘크리트 자체 열화	화학작용	수산화칼슘 용출, 황산염에 의한 침식	접하는 해수에 용해, 모세관에 용해 해수 중의 황산염 작용	콘크리트 표층부터 다공질화, pH 저하, 시멘트 바질러스성, 결정체 내부팽창
	물리작용	동결융해작용 마모손상작용	기상작용, 표사, 유수, 유목	박리파손, 균열탈락
철근부식과 관련된 열화	콘크리트 내 철근 부식	탄산화, 염분작용	수산화칼슘과 탄산가스의 반응, 해사, 혼화제, 해수	콘크리트의 pH 저하, 염소이온의 해교작용으로 부동태 피막파괴

가. 철근 부식에 의한 콘크리트의 손상

- 철근 콘크리트 구조물은 철근부식으로 인해 철근의 단면손실과 강도저하가 일어나고

콘크리트의 균열이 발생

- 구조물에 있어서의 강도 저하는 처짐 등의 증가로 인해 기능 저하로 연결되고, 콘크리트의 균열을 자체의 강도 저하뿐만 아니라 콘크리트가 박리되는 등으로 인하여 부식을 더욱 가속화
- 즉, 염해란 콘크리트 내에 존재하는 염화물로 인해 철근이 부식하여 철근콘크리트 구조물에 손상을 입히는 현상이다. 콘크리트 내의 염화물이 일정량 이상 존재할 경우 철근의 부식이 시작되고 생성된 녹의 팽창압에 따라 콘크리트 구조물에 균열 혹은 박리가 발생

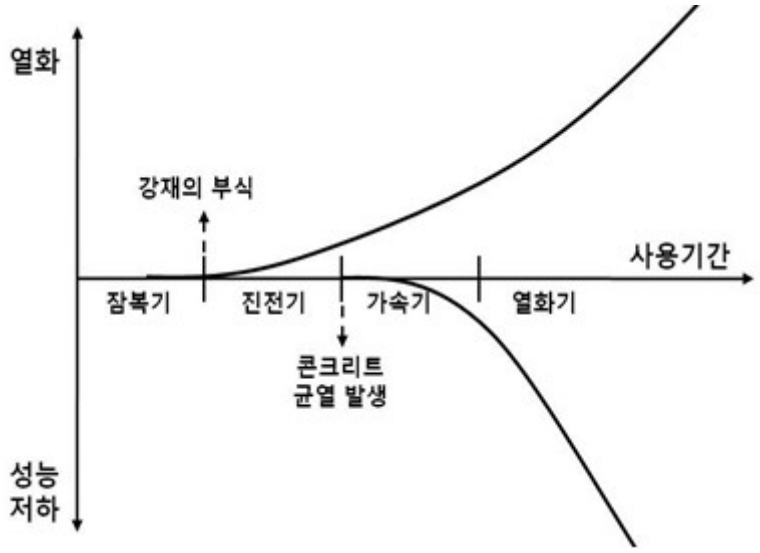


그림 3.2. 염해로 인한 손상 진행.

나. 염화물에 의한 철근 부식 메커니즘

- 콘크리트의 내부에 묻힌 철근의 부식은 콘크리트 구조물의 성능저하를 일으키는 주요한 원인 중의 하나임
- 콘크리트 속에 존재하는 세공용액은 공기 중의 이산화탄소 등에 의해 탄산화하지 않고 pH 12 이상의 높은 알칼리성을 나타내고 있으며, 이렇게 높은 알칼리성은 철근 표면에 3 mm 정도의 부동태피막을 형성하여 강재를 부식으로부터 보호
- 콘크리트 구조물의 외부환경 또는 콘크리트 자체적 원인으로 인하여 내부에 일정량 이상의 염소이온이나 산성 음이온이 존재하게 되는 경우 철근 주위의 부동태 피막이 파괴되고 철근은 부식하기 쉬운 상태가 되며, 이때 철근 표면에서 철이 이온화하는 산화반응과 산소가 환원하는 환원반응이 다음과 같이 이루어짐

$$\text{산화반응 : } Fe \rightarrow Fe^{2+}+2e^{-}$$
$$\text{환원반응 : } O_2+2H_2O+4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$$

- 콘크리트 내부의 철근이 부식하면, 철근 자체의 단면이 손실되어 구조물의 전체 강도가 저하될 뿐 아니라 철근의 체적이 본래의 약 2.5배로 팽창하고, 그 팽창압으로 균열이 발생
- 균열이 발생하면 산소나 물의 공급이 용이하게 되어 철근 부식이 더욱 촉진되고 결국에는

피복 콘크리트가 탈락하여 구조물은 현저한 성능 저하를 일으킴

- 염화물 이온에 의한 철근의 부식 과정을 단계별로 정리하면 다음과 같음

① 염화물 이온 침투

염화물 이온은 부동태 피막의 약점부에 흡착하여 피막을 국부적으로 파괴하고 수분과 산소의 공급으로 인해 부식이 진행된다. 이때 철근 표면에는 철이 이온화하는 산화반응과 산소가 환원하는 환원반응이 발생

② 전위차 발생

염화물 이온의 농도는 구조물 전체 구조에 걸쳐 일정하지 않기 때문에 일부만이 활성화 된다. 그러므로 건전부와 결함부 사이에서 전위차가 발생

③ 부식작용

전위차는 철근에 전자의 흐름을 만드는 동시에 또한 철근의 표면에서 전기 화학적인 반응을 일어나게 한다. 즉, 양극부에서 전자의 생성에 따라 산화반응이 일어나 철이 이온화되어 녹아 나오게 됨

부동태의 상태로 있는 음극부에서는 전자의 소모에 의한 환원반응이 일어나 수산화 이온이 발생

이러한 반응을 통해 수산화 제1철($Fe(OH)_2$)이 철근 표면에 석출되며 이는 다시 용존산소에 의해 산화하여 수산화 제2철($Fe(OH)_3$)이 발생(그림 2.2 참조)

$$Fe_2 + 2(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_2$$
$$\downarrow$$
$$Fe(OH)_2 + 1/4O_2 \rightarrow 1/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$$
$$\downarrow$$
$$Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 2H_2O(\text{녹 발생})$$
$$\downarrow$$
$$2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O(\text{녹 발생})$$

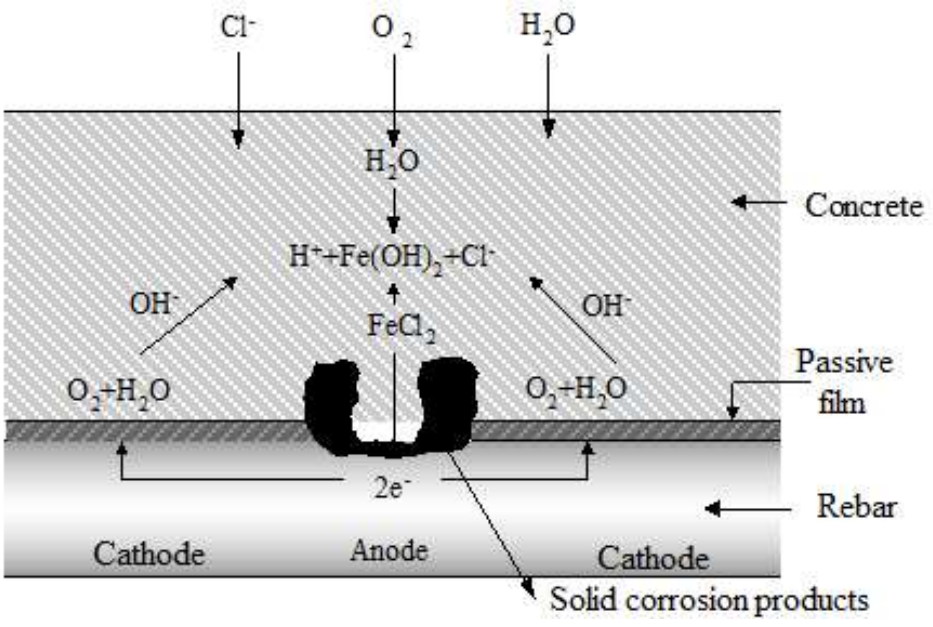


그림 3.3. 염화물에 의한 철근 부식 메커니즘.

다. 콘크리트 내부로의 염화물 침투

- 콘크리트 내부로 염소이온이 침투하는 경로는 크게 두 가지로 나눌 수 있음
- 첫째로 콘크리트 제조 시 해사를 사용하거나 배합수, 혼화제 등과 같은 기타 배합재료에 염소이온이 함유된 경우
- 둘째로는 해수 또는 대기 중의 해염입자가 외부로부터 콘크리트의 간극을 통해 흡수와 확산 등에 의해 콘크리트 내부로 침투되는 경우
- 이 외에도 도로교 등에서 겨울철에 동해 방지나 제설, 제빙의 목적으로 염화칼슘 등과 같은 제빙 화학제가 콘크리트 속으로 침투되는 경우
- 일반적으로 콘크리트 제조 시 함유되는 염소이온을 내부 염소이온, 구조물이 완성 후에 외부로부터 침투되는 염소이온을 외부 염소이온이라고 함

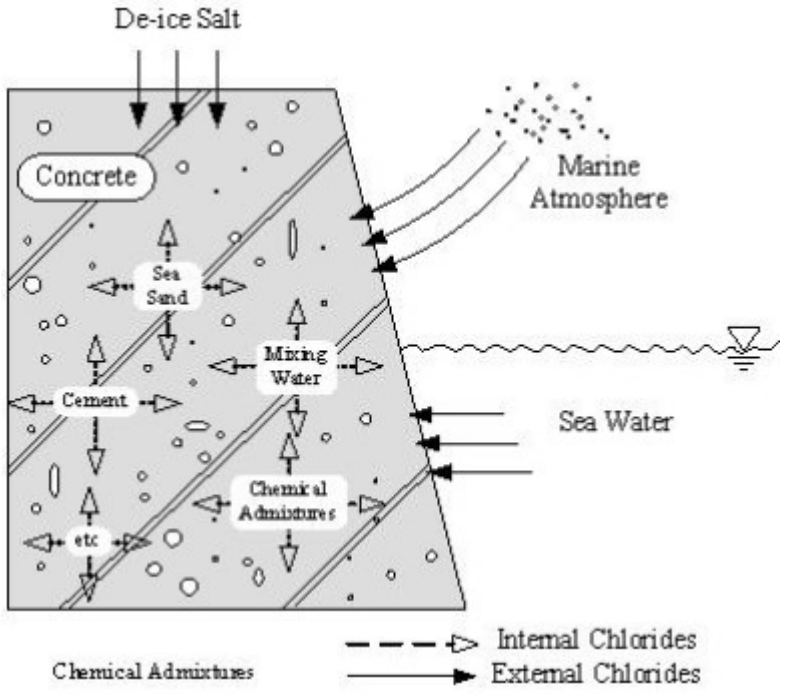


그림 3.4. 염소이온의 침투 경로.

(1) 내부 염소이온

- 내부 염소이온이 콘크리트에 도입되는 것은 시멘트, 혼합수, 및 화학혼화제 등에 염소이온이 함유된 경우도 있겠지만, 무엇보다도 해사를 사용하는 경우가 가장 중요한 요인
- 해사와 혼합수 및 그 밖의 재료를 통해 염화물이 콘크리트 속으로 직접 들어가는 경우로 혼입된 염분량이 0.1 %를 넘거나 물·시멘트비가 60 % 이상일 경우에 심각한 부식이 발생
- 염해로 인한 콘크리트 구조물의 피해를 방지하기 위한 가장 기본적인 방법으로는 내부 염소이온을 규정하는 것이 중요하며, 특히 각 재료에 대한 염화물 기준을 준수하는 것이 중요
- 각 재료를 혼입하여 제조 된 콘크리트의 경우 철근의 부식방지를 위해서 일반적으로

굳지 않은 콘크리트의 총 염화물 이온량을 0.30 kg/m^3 이하로 규정

표 3.7. 국내 콘크리트 재료에 대한 염화물 함유량 기준

재 료	표준명	종류 및 등급	염화물 기준
시멘트	KS L 5201 포틀랜드 시멘트	1종, 2종, 3종, 4종, 5종	별도의 규정 없음
사용수	KS F 4009 레디믹스트 콘크리트	상수돗물, 상수돗물 이외의 물, 회수수	250 mg/L 이하
혼화재료	KS F 2563 콘크리트용 고로슬래그 미분말	1종, 2종, 3종	0.02 % 이하
	KS L 5405 플라이애시	1종, 2종, 3종, 4종	별도의 규정 없음
	KS F 2567 콘크리트용 실리카 퓸	분말상, 과립상, 슬러리형	0.3 % 이하
	KS F 2560 콘크리트용 화학혼화제	AE제, 감수제, AE감수제, 고성능AE감수제	별도의 규정 없음
골재 (잔골재)	KS F 2527 콘크리트용 골재	천연골재	0.04 % 이하
		동 슬래그 골재	0.03 % 이하
		연 슬래그 골재	0.03 % 이하
		용융 슬래그 골재	0.04 % 이하
		구조용 경량골재 (바텀 애시 경량골재)	0.025 % 이하
	KS F 4009 레디믹스트 콘크리트	잔골재 내 주문자 승인 시	0.04 % 이하 0.10 % 이하
	콘크리트 표준시방서	일반 콘크리트 고강도 콘크리트	0.04 % 이하 0.02 % 이하
	토목공사 표준일반시방서	잔골재 내	0.04 % 이하
	건축공사 표준시방서	잔골재 내	0.04 % 이하

표 3.8. 국내 콘크리트 염화물 함유량 기준

구 분	표준명	항 목	염화물 기준
굳지 않은 콘크리트	KS F 4009 레디믹스트 콘크리트	콘크리트 내 구입자 승인 시	**0.30 kg/m^3 이하** **0.60 kg/m^3 이하**
	KS F 4306 프리텐션 방식 원심력 고강도 콘크리트 말뚝	콘크리트 내	0.20 kg/m^3 이하
	콘크리트 표준시방서	콘크리트 내 책임기술자의 승인 하	**0.30 kg/m^3 이하** **0.60 kg/m^3 이하**
	콘크리트 구조설계기준	철근 부식방지를 위한 콘크리트 책임기술자 승인 시	0.30 kg/m^3 이하 0.60 kg/m^3 이하
굳은 콘크리트	콘크리트 표준시방서 콘크리트 구조설계기준	콘크리트속의 최대 수용성 염소이온에 대한 시멘트 중량에 대한 비(%)	시멘트 300 kg/m^3 사용 시
		프리스트레스트 콘크리트 0.06 % 이하	0.18 kg/m^3 이하
		염화물에 노출된 철근 콘크리트 0.15 % 이하	0.45 kg/m^3 이하
		건조한 상태이거나 습기로부터 차단된 철근 콘크리트 1.00 % 이하	3.00 kg/m^3 이하
		기타 철근 콘크리트 0.30 % 이하	0.90 kg/m^3 이하

(2) 외부 염소이온

- 염소이온의 또 다른 침투경로는 해수나 대기 중의 해염입자, 제빙 화학제 등에 의해 외부로부터 염소이온이 침투하는 것이다. 이러한 환경에 노출되는 구조물은 다량의 염소이온이 콘크리트 내에 축적 될 수 있으며, 이러한 염소이온의 침투는 다음과 같음
  ① 해수로부터의 침투 : 간만의 차가 있으며 건습 작용이 반복되는 위치에서 해수에 포함된 염소이온이 콘크리트 표면으로부터 침투
  ② 해염 입자에 의한 침투 : 해안 주변에 건설된 철근 콘크리트 구조물에는 해수와 직접 접하지 않더라도 대기 중의 해염 입자에 의해서도 다량의 염분이 침투
  ③ 제빙 화학제에 의한 침투 : 주로 도로, 교량 등의 콘크리트 포장에서 제빙 화학제로 사용되는 것은 $CaCl_2$나 NaCl 등으로서 제빙 화학제가 녹은 눈이나 얼음과 함께 직접 접하지 않는 구조물 요소에까지 침투
  ④ 기타 경로에 의한 침투 : 화재로 인해 PVC가 연소하면서 방출되는 HCl이 콘크리트와 반응하여 $CaCl_2$를 형성할 수 도 있으며 지하수나 토양으로부터 염소이온이 침투

3. 콘크리트 내 염화물 측정

가. 일반 현황

- 일반적으로 콘크리트의 철근은 강알칼리성 환경에서 표면에 부동태피막이라고 하는 얇은 산화 피막을 형성하여 부식환경으로부터 보호를 받고 있음
- 알칼리 성분의 용출과 콘크리트의 중성화에 따라 알칼리도가 저하하거나 콘크리트 속에 유해한 성분이 혼입되면 철근은 활성상태로 되어 부식하기 쉽게 됨
- 철근의 부동태 피막을 파괴하는 유해성분에는 할로겐족 이온(Cl^-, Br^-, I^-), 황산염이온(SO_4^{2-}), 황화물이온(S^{2-})과 같은 음이온 등이며, 이들 중 가장 큰 영향을 주는 것은 염화물 이온(Cl^-)이며 부동태 피막의 약한 부분에 흡착하여 피막을 국부적으로 파괴하여 철근부식의 주요 원인
- 국내외적으로 염화물량에 대해 기준을 정해 규제

표 3.9. 철근의 부동태피막을 파괴하는 유해성분

구 분	종 류
철근 부동태 피막을 파괴하는 유해성분	할로겐족 이온(Cl^-, Br^-, I^-) 황산염이온(SO_4^{2-}) 황화물이온(S^{2-})

- 콘크리트 중에 포함된 염화물 이온 중 철근부식에 관여하는 것은 콘크리트의 세공용액 속에 용해하고 있는 염화물 이온이며, 부동태 피막의 구조와 그것이 염소이온에 의해 파괴되는 메커니즘은 아직 명확히 설명되고 있지 않지만, 일반적으로 염소이온이 부동태 피막에 혼입되어 일부 산소와 치환되고, 그것의 전도성과 유해성이 증가
- 철근부식의 결과로 직경의 감소(역학적 특성이 약해짐), 산화철의 팽창성으로 인해 콘크리트 덮개가 균열이 발생하거나 탈락, 철근과 콘크리트의 부착력 감소 등이 발생
- 이러한 문제점을 야기하는 염화물을 일반적인 염분측정기기를 이용한 염화물량 측정 시 공존하고 있는 방해이온이 전극의 전위에 영향을 주어 염화물량을 과대하게 평가하는 경향이 발생
- 방해이온으로 작용하는 이온으로는 티오시안산이온(SCN^-), 황화물이온(S^{2-}), 브롬화이온(Br^-), 요오드화물이온(I^-), 시안화물이온(CN^-), 크롬산이온(CrO_4^{2-}) 등이 있음

나. 염화물 측정방법

- 굳지 않은 콘크리트에 함유된 염화물량을 구하기 위해 콘크리트에서의 물의 염소이온 농도를 분석하기 위한 방법은 KS F 4009 『레디믹스트 콘크리트』의 부속서 A에 나타낸 KS I 3206 『공업용수의 시험방법』과 KS M 0013 『전기 화학적 분석 방법』에 명시
  - ・흡광 광도법
  - ・질산은 적정법
  - ・이온 전극법
  - ・전위차 적정법

- 레미콘 및 건설현장에서 주로 사용하는 염화물 측정 장비들은 이온전극법 원리를 기초로 하는 기기로 염화물 함유량 측정 시 공존하고 있는 방해이온이 전극의 전위에 영향을 주어 염화물량을 과다하게 평가하는 경향이 있음

표 3.10. 각각의 분석방법에 따른 특성

구분	흡광 광도법	질산은 적정법	이온 전극법	전위차 적정법
오 차	· 온도에 따른 측정오차 발생	· 거의 오차 없이 측정이 가능	· 방해이온 함유 시 측정 오차 발생	· $AgNO_3$ 용액 제조 시 오차 발생
장단점	· 숙련도에 따른 신뢰성 저하	· 시간 소모가 크고 작업이 번거로움 · 숙련도에 따른 신뢰성이 떨어짐	· 쉽고 편리 · 레미콘 현장에서 사용 중인 방법 · 방해이온의 영향을 받음	· 전극이 온도에 민감 · 조작이 번거로움

(1) 흡광광도법

- 시료에 티오이안산수은(Ⅱ)과 황산철(Ⅲ)암모늄을 가하여 염화물이온의 농도에 따른 붉은 주황색의 흡광도를 측정하여 염화물 이온을 정량하는 방법
- 염화물 이온 표준용액 및 분광 광도계를 이용하여 염화물이온(Cl^-)의 양과 흡광도와의 관계선을 작성하여 검정곡선을 작성
- 시료의 흡광도를 측정하여 미리 만든 검정곡선으로부터 염화물이온의 양을 구함

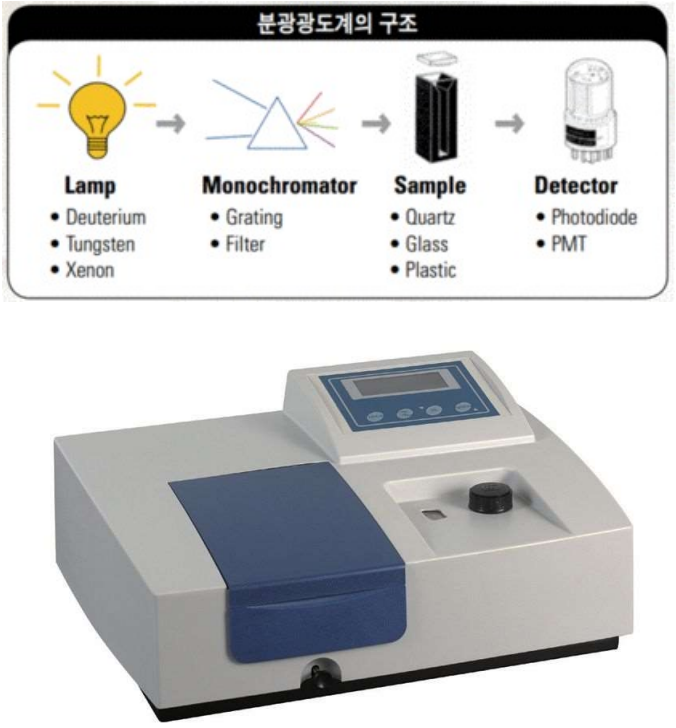


그림 3.5. 분광 광도법 원리 및 분광광도계.

(2) 질산은 적정법

- Cl^-이온과 질산은이 정량적으로 반응한 다음 과잉의 질산은이 크롬산과 반응하여 크롬산은의 침전으로 나타나는 점을 적정의 종말점으로 하여 염소이온의 농도를 측정하는 방법

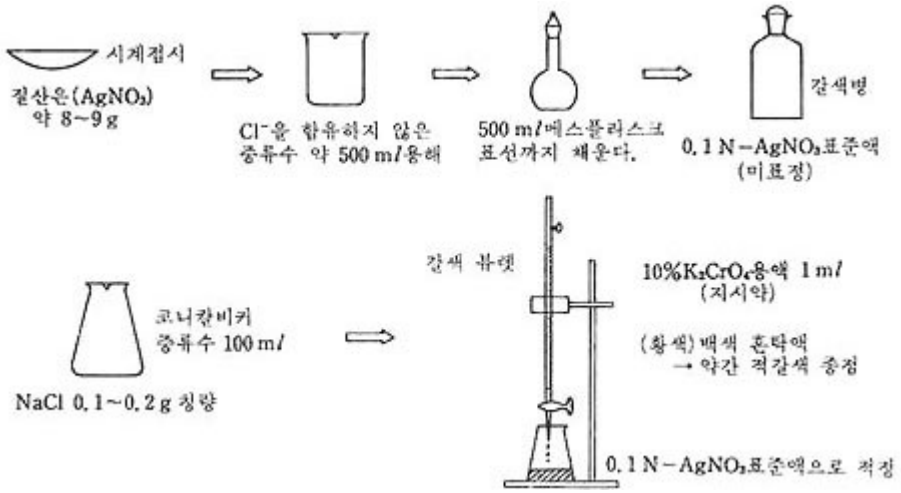


그림 3.6. 질산은 적정법 실험 방법.

(3) 이온 전극법

- 시료중의 분석대상 이온의 농도(이온활성도)에 감응하여 비교전극과 이온전극 간에 발생되는 전위차를 이용하여 목적이온의 농도를 정량하는 방법으로서 시료 중 음이온(Cl^-, F^-, NO_2^-, NO_3^-, CN^- 등) 및 양이온((Na^+, K^+, NH_4^+ 등)의 분석에 이용

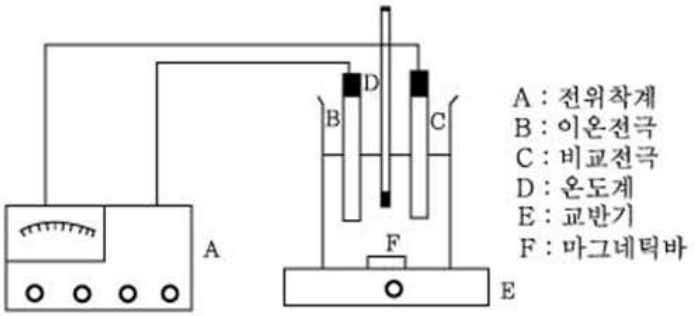




그림 3.7. 이온 전극법 원리 및 염화이온선택성 전극을 이용한 염화물 측정기.

(4) 전위차 적정법

- 침전반응을 이용하는 분석법으로서 가장 대표적인 침전 적정법으로는 은이온과 할로겐 이온(Cl^-, Br^- 등)이 반응하여 할로겐화은 침전을 형성하는 은적정법(argentometric titration)으로 표준 적정액 내 Ag^+이온이 시료용액 내에 존재하는 Cl^- 이온과의 침전반응에 의한 전위 변화를 지시전극으로 하여 감지



그림 3.8. 전위차 적정기.

제2절 바탕용액 및 추출액 조성 연구

1. 바탕용액 조성 연구

가. 바탕 용액의 pH 조건(산성, 중성, 염기성)에 따른 침전 특성 연구

바탕용액의 산성, 중성, 염기성 조건에서의 염화이온(Cl^-)에 대한 침전 특성을 연구하기 위하여 표 3.11 조성의 바탕용액을 제조하여 염화이온에 대한 침전 특성 및 측정 정확도를 일본 제품인 SALMATE-100과 측정 비교하였다.

바탕용액의 산성, 중성, 염기성 조건에서의 염화이온 침전 특성 및 측정치를 조사한 결과 표 3.12에 나타난 바와 같이 전반적으로 침전 및 측정이 이루어지지 않는 것을 확인하였으나 산성 조건에서는 침전은 발생하는 것으로 나타나 이러한 결과를 바탕으로 산 조건에서 증점제 등을 첨가하는 실험을 진행하였다.

나. 염화은 침전물의 침전 상태를 유지하기 위한 증점제 첨가에 따른 반응 특성 연구

전기량 적정 방식의 침전 반응을 이용한 측정장치의 경우 시료 내 염화이온(Cl^-)과 산화반응에 의해 생성된 은이온(Ag^+)의 침전반응에 의해 생성된 난용성염인 염화은(AgCl) 침전이 다시 염화이온과 은이온으로 해리되는 것을 방지하기 위해 젤라틴(Gelatine) 등과

같은 증점제를 첨가하는 것으로 알려져 있어 표 3.13 조성의 산성 기반 바탕용액을 제조하여 염화이온에 대한 침전 특성 및 측정 정확도를 일본 제품인 SALMATE-100과 측정 비교하였다.

표 3.11. 산성, 중성, 염기성 조건 바탕용액 조성

첨가물 (wt%) / 조성	산 조건		중성 조건	염기성 조건
	Acetic acid	Nitric acid	중성 buffer	염기성 Buffer
1-1	1	-		
1-2	5	-		
1-3	10	-		
1-4	-	1		
1-5	-	5		
1-6	-	10		
1-7			5	
1-8				5

표 3.12. 산성, 중성, 염기성 조건 바탕용액의 염화이온 측정 결과

구분 / 조성	DY-2504		SALMATE-100	
	0.05 wt% Cl^-	0.5 wt% Cl^-	0.05 wt% Cl^-	0.5 wt% Cl^-
1-1	NR	NR	NR	NR
1-2	NR	NR	NR	NR
1-3	NR	NR	NR	NR
1-4	NR	NR	NR	NR
1-5	NR	NR	NR	NR
1-6	NR	NR	NR	NR
1-7	NR	NR	NR	NR
1-8	NR	NR	NR	NR

산성 기반으로 증점제인 젤라틴을 첨가한 바탕용액의 경우 염화이온 침전 특성 및 측정치가 표 3.14에 나타난 바와 같이 전반적으로 1 % 이내로 나타났으며, 증점제 함량은 0.05 wt%에서 가장 정확한 측정값을 나타냈다. 본 실험 결과를 바탕으로 산성 조건을 유지하는 것은 아세트산(Acetic acid, CH_3COOH)를 첨가하는 방법으로 유지하고, 산화제 역할을 하는 질산이온(NO_3^-) 첨가는 강산으로 취급이 주의되는 질산(Nitric acid, HNO_3)을 대체하기 위한 물질로 질산소듐(Sodium nitrate, $NaNO_3$) 등을 첨가하는 실험을 진행하였다.

표 3.13. 산성 조건에서 증점제로 gelatine을 첨가한 바탕용액 조성

첨가물 (wt%) / 조성	Acetic acid	Nitric acid	Gelatin
2-1	5	5	0.01
2-2	**5**	**5**	**0.05**
2-3	5	5	0.1

표 3.14. 산성 조건에서 증점제를 첨가한 바탕용액의 염화이온 측정 결과

구분 / 조성	DY-2504		SALMATE-100	
	0.05 wt% Cl^-	0.5 wt% Cl^-	0.05 wt% Cl^-	0.5 wt% Cl^-
2-1	0.0525	0.4820	0.048	0.505
2-2	**0.0508**	**0.4987**	**0.050**	**0.505**
2-3	0.0518	0.5082	0.051	0.504

다. 반응 개시제로 첨가하는 산화제의 종류 및 함량에 따른 침전 반응 특성 연구

산성 조건에서 증점제인 젤라틴을 첨가한 바탕용액에 반응의 개시제로 첨가하는 약산화제의 종류에 따른 표 3.15 조성의 바탕용액을 제조하여 염화이온에 대한 침전 특성 및 측정 정확도를 일본 제품인 SALMATE-100과 측정 비교하였다.

표 3.15. 산성 증점제 기반의 다양한 산화제를 첨가한 바탕용액 조성

첨가물 (wt%) / 조성	Acetic acid	Gelatin	$NaNO_3$	KNO_3	$NaClO_3$	$KClO_3$	$NaClO_4$	$KClO_4$	H_2O_2
3-1	**5**	**0.05**	**5**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**
3-2	5	0.05	-	5	-	-	-	-	-
3-3	5	0.05	-	-	5	-	-	-	-
3-4	5	0.05	-	-	-	5	-	-	-
3-5	5	0.05	-	-	-	-	5	-	-
3-6	5	0.05	-	-	-	-	-	5	-
3-7	5	0.05	-	-	-	-	-	-	5

실험 결과 표 3.16에 나타난 바와 같이 전반적으로 1 % 이내로 정확도를 나타냈으나 염소산이온(Chlorate, ClO_3^-) 계열의 경우 고농도에서 정확도가 떨어지는 것으로 나타났으며, 과산화수소수 (Hydrogen Peroxide, H_2O_2)의 경우 측정이 이루어지지 않는 것으로 나타났다.

이러한 실험 결과를 바탕으로 산성 조건 산화제 질산소듐을 기반으로 증점제 종류별 염화이온에 대한 침전 특성 실험을 진행하였다.

표 3.16. 산성 증점제 기반의 다양한 산화제를 첨가한 바탕용액에서의 염화이온 측정 결과

구분 / 조성	DY-2501 α		SALMATE-100	
	0.05 wt% Cl^-	0.5 wt% Cl^-	0.05 wt% Cl^-	0.5 wt% Cl^-
3-1	**0.0509**	**0.4979**	**0.051**	**0.508**
3-2	0.0518	0.4938	0.051	0.491
3-3	0.0495	0.4730	0.053	0.488
3-4	0.0493	0.4882	0.053	0.475
3-5	0.0472	0.4637	0.052	0.517
3-6	0.0476	0.4667	0.053	0.517
3-7	NR	NR	NR	NR

라. 염화은 침전물의 침전 상태를 유지하기 위한 증점제 종류 및 함량에 따른 반응 특성 연구

산성 조건 산화제 질산소듐 기반으로 증점제 종류에 따른 표 3.17 조성의 바탕용액을 제조하여 염화이온에 대한 침전 특성 및 측정 정확도를 일본 제품인 SALMATE-100과 측정 비교하였다.

표 3.17. 산성 산화제 기반의 다양한 증점제를 첨가한 바탕용액 조성

첨가물 (wt%) / 조성	acetic acid	$NaNO_3$	Gelatine	Pectin	Agar	Cellulose	Alginic acid	Dextrane
4-1	**5**	**5**	**0.05**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**
4-2	5	5	-	0.05	-	-	-	-
4-3	5	5	-	-	0.05	-	-	-
4-4	5	5	-	-	-	0.05	-	-
4-5	5	5	-	-	-	-	0.05	-
4-6	5	5	-	-	-	-	-	0.05

실험 결과 표 3.18에 나타난 바와 같이 증점제로 젤라틴과 펙틴 (Pectin)을 첨가한 경우에는 1 % 이내의 우수한 정확도를 나타낸 반면, 한천(Agar) 등 나머지 증점제 첨가 바탕용액의 경우 측정이 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 향후 증점제 첨가에 따른 방부제 종류 및 첨가량에 따른 염화이온에 대한 침전 특성 실험을 진행하였다.

표 3.18. 산성 증점제 기반의 다양한 산화제를 첨가한 바탕용액에서의 염화이온 측정 결과

구분 / 조성	DY-2504		SALMATE-100	
	0.05 wt% Cl^-	0.5 wt% Cl^-	0.05 wt% Cl^-	0.5 wt% Cl^-
4-1	**0.0509**	**0.4979**	**0.051**	**0.508**
4-2	0.0518	0.4912	0.053	0.520
4-3	NR	NR	NR	NR
4-4	NR	NR	NR	NR
4-5	NR	NR	NR	NR
4-6	NR	NR	NR	NR

마. 증점제 첨가에 따른 바탕용액 부패 방지를 위한 방부제 종류 및 함량에 따른 반응 특성 연구

염화은 침전물의 침전 상태를 유지하기 위한 증점제의 경우 시간 경과에 따라 용액 내 미생물로 인하여 부패하기 때문에 바탕 용액의 보관 안정성 측면에서 방부제를 첨가하고자 하였다. 사용 가능한 방부제 종류에 따른 표 3.19 조성의 바탕 용액을 제조하여 염화이온에 대한 침전 특성 및 측정 정확도를 일본 제품인 SALMATE-100과 측정 비교하였다.

표 3.19. 증점제 첨가에 따른 다양한 방부제를 첨가한 바탕용액 조성

첨가물 (wt%) / 조성	Acetic acid	$NaNO_3$	Gelatine	Benzoic acid	Salicylic acid	Sorbic acid
5-1	**5**	**5**	**0.05**	**0.05**		**-**
5-2	5	5	0.05		0.05	-
5-3	5	5	0.05	-		0.05

실험 결과 표 3.20에 나타난 바와 같이 모든 조성에서 1 % 이내의 우수한 정확도를 나타났으며, 일반적으로 가장 널리 사용되고 있는 Benzoic acid를 선택하였다. 이러한 실험 결과를 기반으로 바탕용액의 보관 안정성 연구를 진행하였다.

표 3.20. 증점제 첨가에 따른 다양한 방부제를 첨가한 바탕용액에서의 염화이온 측정 결과

구분 / 조성	DY-2504		SALMATE-100	
	0.05 % Cl^-	0.5 % Cl^-	0.05 % Cl^-	0.5 % Cl^-
5-1	**0.0490**	**0.4852**	**0.052**	**0.513**
5-2	0.0512	0.4946	0.053	0.520
5-3	0.0475	0.5190	0.053	0.528

바. 최적화된 바탕용액 조성의 장기 안정성 연구

pH 조건, 증점제, 산화제, 방부제 등 첨가제의 종류 및 함량 변화에 따른 염화이온에 대한 침전 특성 및 측정 정확도를 조사한 결과 표 3.21의 조성으로 바탕용액 조성을 최적화하였다.

표 3.21. 최적화된 바탕용액 최종 조성

첨가물 (wt%) / 조성	Acetic acid	$NaNO_3$	Gelatine	Benzoic acid
5-1	5	5	0.05	0.05

최적화된 바탕용액 조성으로 바탕용액의 장기 안정성을 조사하였다. 실험은 4주 간격으로 52주간 14회 측정하였고, 주로 측정되는 4가지 농도 구간 - 0.05 %, 0.1 %, 0.3 %, 0.5 % - 에서 염화이온에 대한 침전 특성 및 측정 정확도를 일본 제품인 SALMATE-100과 측정 비교하였다.

그림 3.9 ~ 그림 3.13에 나타난 바와 같이 4가지 농도 구간 - 0.05 %, 0.1 %, 0.3 %, 0.5 % - 에서 52주간 1 % 이내의 오차범위를 갖는 것으로 나타나 바탕용액의 유통기한은 1년 이상 가능할 것으로 사료된다.

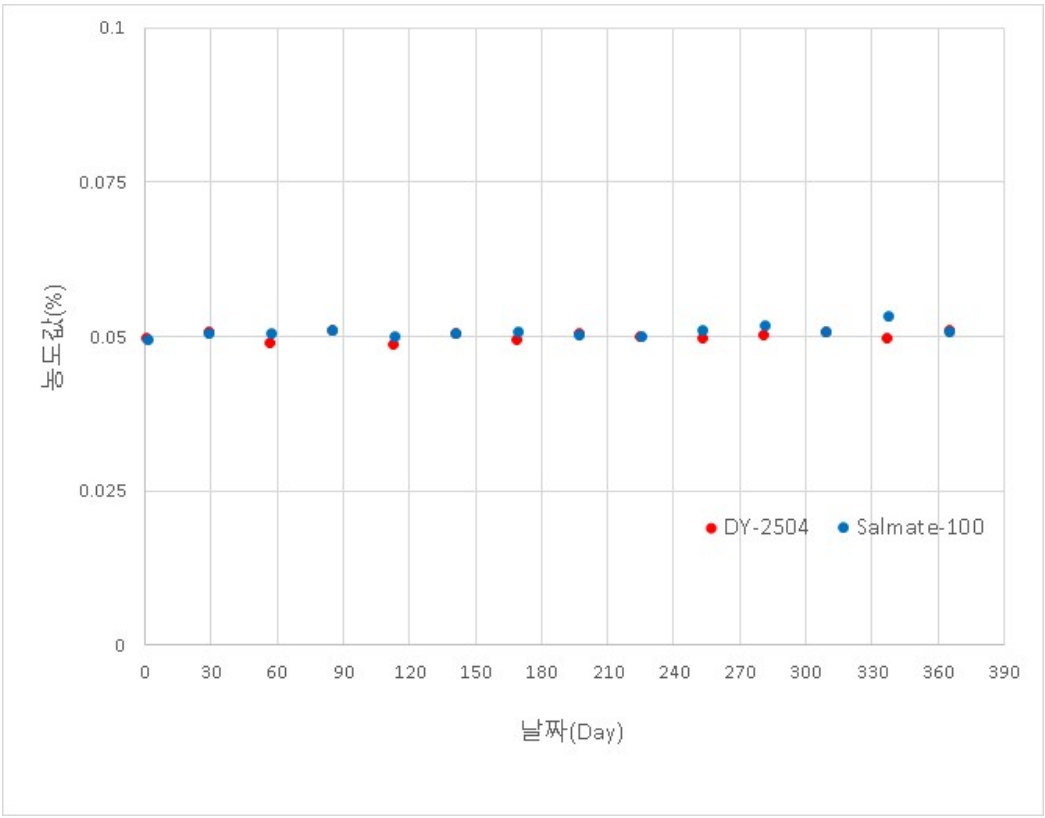


그림 3.9. 염화이온농도 0.05 % 구간에서의 바탕용액의 장기 안정성.

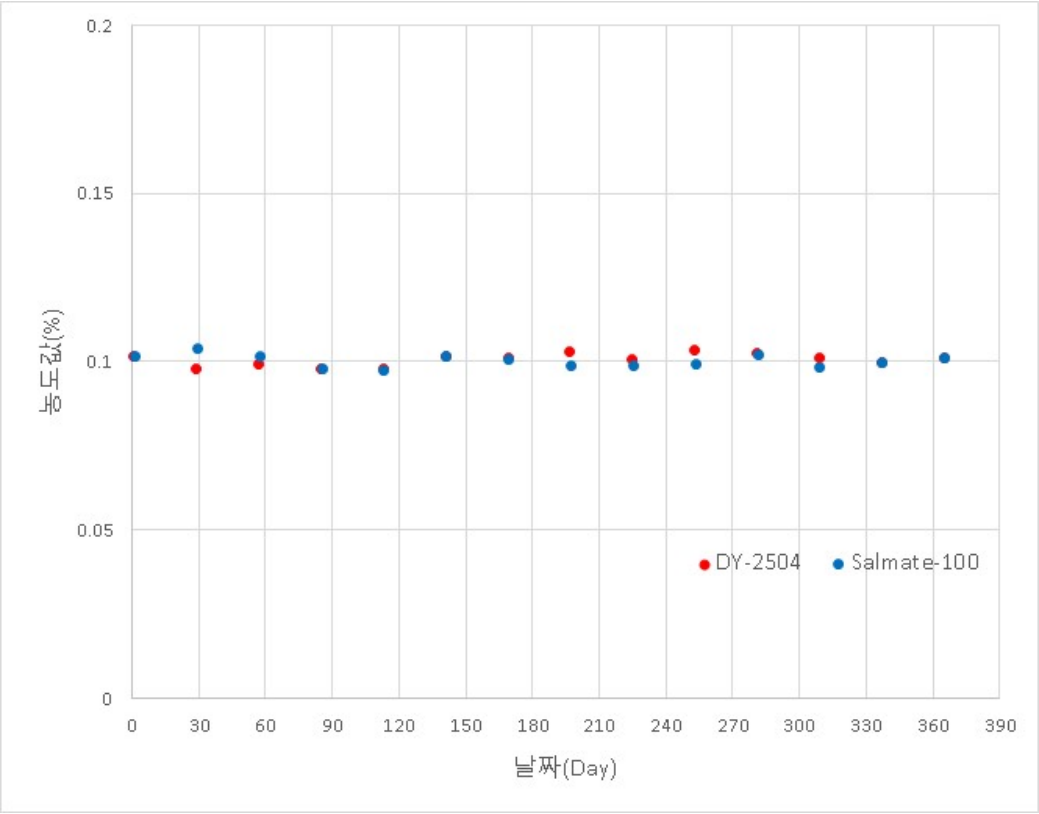


그림 3.9. 염화이온농도 0.1 % 구간에서의 바탕용액의 장기 안정성.

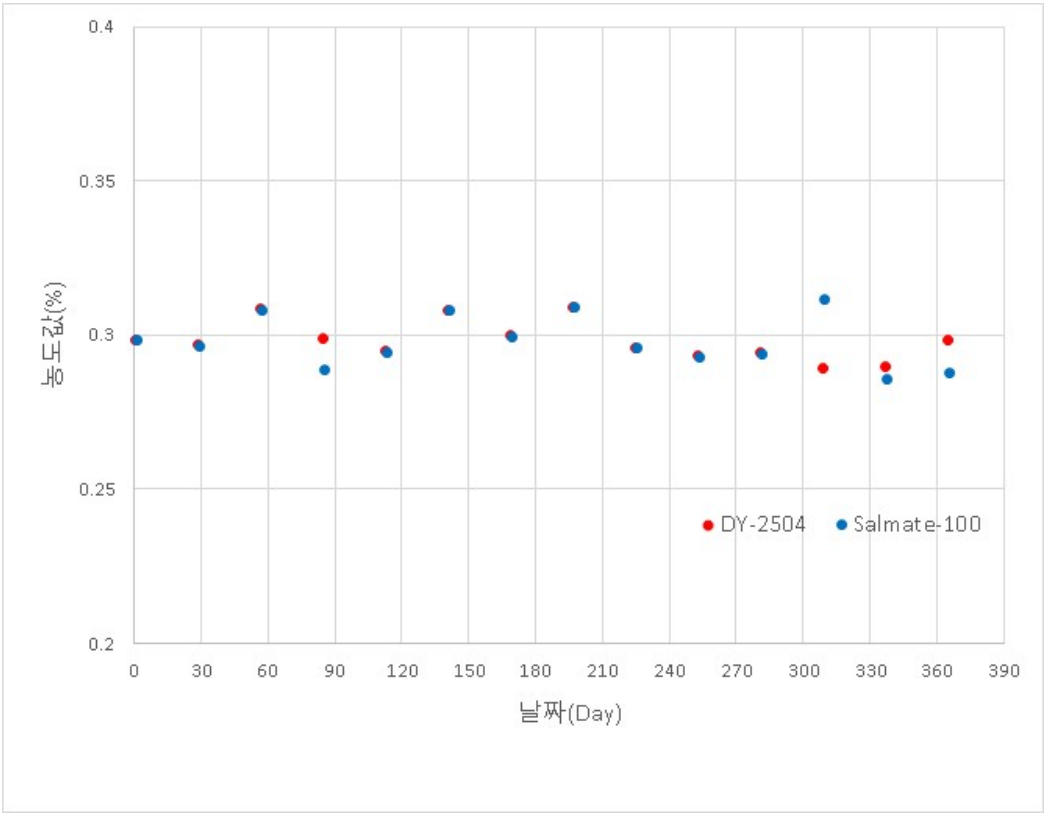


그림 3.11. 염화이온농도 0.3 % 구간에서의 바탕용액의 장기 안정성.

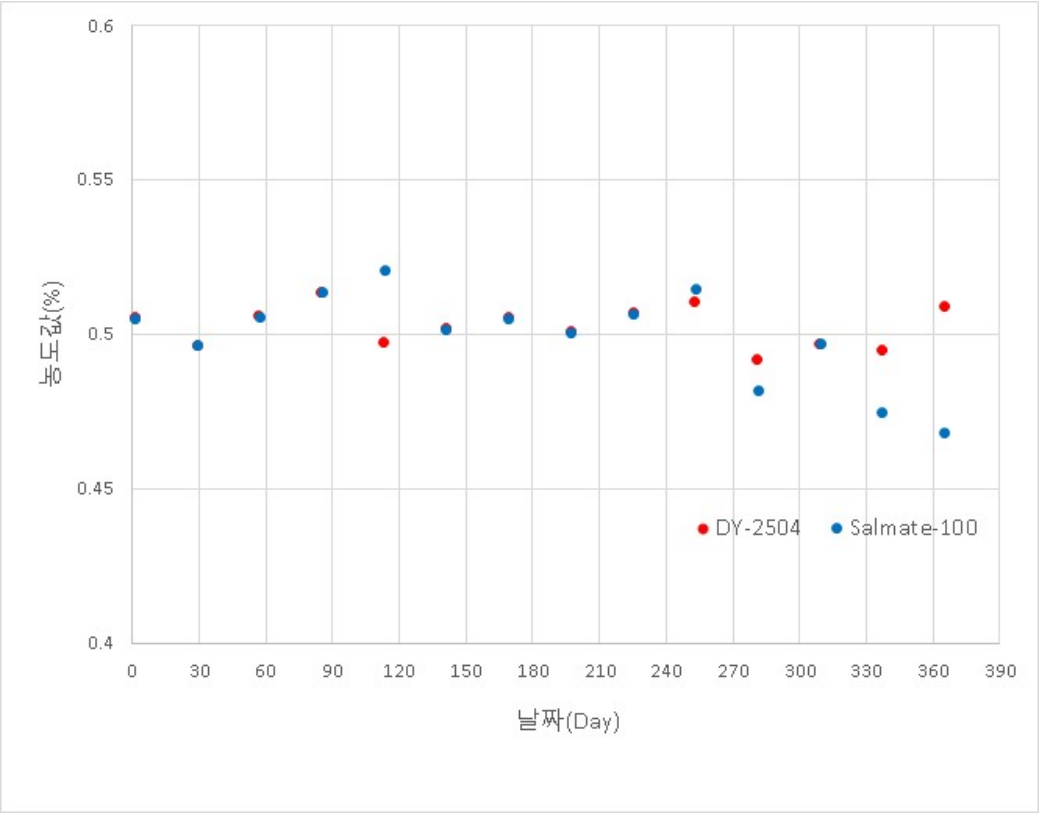


그림 3.12. 염화이온농도 0.1 % 구간에서의 바탕용액의 장기안정성.

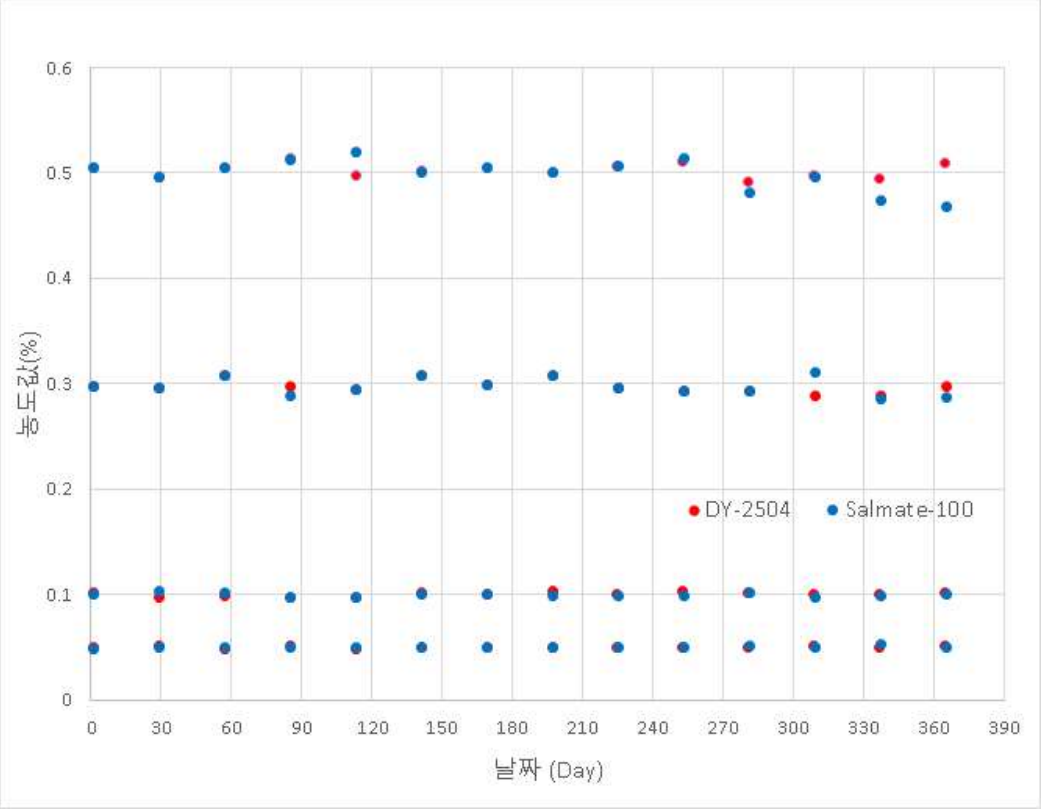


그림 3.13. 염화이온농도 전 구간에서의 바탕용액의 장기안정성.

2. 산가용성 및 수용성 추출액 조성 연구

가. 산가용성 추출액의 산 종류 및 함량에 따른 추출 특성 연구

산가용성 염화물 추출액의 경우 경화 콘크리트에서 산가용성 염화물의 추출에 사용하며, 염화이온(Cl^-) 측정 시 은이온(Ag^+)과의 침전반응을 일으키지 않아 방해작용이 없는 질산(HNO_3), 아세트산(CH_3COOH)에 대해 염화이온 추출 조건에 대해 조사하였다(표 3.22 참조).

표 3.22. 산가용성 추출액의 조성 변화에 따른 시료 추출 전후 pH 변화

구분	산가용성 추출액 조성(wt%)			산가용성 추출액 pH	
	CH_3COOH	HNO_3	H_2O_2	시료 추출 전 pH	시료 추출 후 pH
조성1	-	1	-	1.11	11.79
조성2	-	2	-	0.81	8.81
조성3	-	3	-	0.62	3.87
조성4	-	4	-	0.58	2.94
조성5	-	5	-	0.54	0.99
조성6	-	6	-	0.37	0.59
조성7	1	-	-	2.90	11.49
조성8	2	-	-	2.81	9.85
조성9	3	-	-	2.73	7.61
조성10	4	-	-	2.65	5.59
조성11	5	-	-	2.57	4.69
조성12	6	-	-	2.45	4.39
조성13	1	5	0.1	0.59	3.82
조성14	2	4	0.1	2.32	4.15
조성15	3	3	0.1	2.38	4.21
조성16	4	3	0.1	2.32	4.14
조성17	**5**	**3**	**0.1**	**2.18**	**4.09**
조성18	6	3	0.1	2.03	4.02

질산의 경우 방해작용이 없어 적절한 염화물 추출액의 산으로 사용할 수 있으나, 강산이기 때문에 콘크리트 시료의 추출 후 pH가 너무 낮아 센서의 내구성 및 사용자의 취급에 어려움이 있어 은이온과 침전반응을 일으키지 않으면서 추출 후 적절한 pH는 갖으며, 약산으로 센서 내구성 및 사용자 취급이 용이한 아세트산을 적절하게 첨가하였다.

또한, 콘크리트 및 콘크리트 재료에 함유되어 있는 황화물이 산가용성 추출액에 의해 분해되어 황화이온으로 존재할 경우 은이온과의 침전반응으로 방해작용을 일으킬 수 있기

때문에 발생된 황화이온(S^{2-})을 황화수소(H_2S) 기체 형태로 전환하여 제거하고자 과산화수소수(H_2O_2)의 함량에 따른 특성 변화를 조사하였다.

추출액 36 g에 재개발 구역 내 노후 건축물에서 채취한 경화 콘크리트를 분쇄한 시료 4 g을 첨가하였고, Touch mixer를 이용하여 20분 간 추출하였다.

표 3.22는 질산, 아세트산 및 과산화수소수의 함량 변화에 따른 시료의 추출 전후의 pH 변화를 나타낸 결과로 조성 14 ~ 조성 18이 경화 콘크리트의 산가용성 추출액으로 적합한 것으로 나타났다.

이러한 실험 결과를 바탕으로 염화이온 추출 결과 표 3.23에서 보는 바와 같이 전체적으로 유사한 추출 특성을 보였으나, 추출 후 pH 변화, 추출 특성 등에 대한 재현성 등을 고려하여 조성 17을 최적 조성으로 선정하였다.

표 3.23. 산가용성 추출액의 경화 콘크리트 염화이온 추출 특성

구분	DY-2504(%)	SALMATE-100(%)
조성14	0.092	0.088
조성15	0.087	0.081
조성16	0.076	0.073
조성17	**0.072**	**0.071**
조성18	0.068	0.067

나. 수용성 추출액의 완충 용액 종류 및 함량에 따른 추출 특성 연구

콘크리트의 경우 첨가되는 혼화제의 종류에 따라 다소 차이가 있으나 대체적으로 pH 12 이상의 높은 pH를 나타내기 때문에 경화 콘크리트의 수용성 염화물 용출 시 증류수를 사용 경우 추출 후 시료의 pH 역시 12 이상의 높은 pH를 나타내게 된다. 이러한 높은 pH에서는 전기량 적정 시 측정값에 영향을 미칠 수 있다.

따라서 pH를 중성으로 유지하면서 경화 콘크리트 내 수용성 염화물을 추출하기 위하여 유효 완충 구간이 중성 영역(pH 7 내외)인 상용화된 다양한 종류의 완충용액 - ACES; N-(2-Acetamido)-2-aminoethanesulfonic acid, BES; N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid, MOPS; 3-(N-Morpholino)propanesulfonic acd, PIPES; 1,4-Piperazinediethanesulfonic acid - 을 사용하여 추출시험을 진행하였다.

수용성 추출액의 농도는 0.1 M로 고정하였고, 추출액 36 g에 재개발 구역 내 노후 건축물에서 채취한 경화 콘크리트를 분쇄한 시료 4 g을 첨가하였고, Touch mixer를 이용하여 20분 간 추출하였다.

실험 결과 표 3.24에 나타난 바와 같이 모든 수용성 추출액이 추출 후 pH가 유효 완충 구간을 벗어나 염기성으로 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 수용성 추출액의 완충 능력을 향상시키기 위하여 수용성 추출액의 농도를 0.3 M로 증가시킨 후 추출 전후 pH 변화 및 염화이온 농도를 일본 제품인 SALMATE-100과 측정 비교하였다.

표 3.25에 나타난 바와 같이 농도를 0.3 M로 증가시킨 3가지 - ACES, BES, MOPS - 수용성 추출액의 경우 추출 후 pH가 모두 유효 완충 구간을 유지하는 반면, PIPES의 경우 유효 완충 구간을 벗어나 산성 영역의 pH를 나타냈으며, 염화이온 추출 결과 표 3.26에서 보는

바와 같이 ACES, BES 추출액의 경우 0.056, 0.054로 거의 동일한 염화이온 추출 결과를 나타낸 반면 MOPS 추출액의 경우 0.037 %로 다소 낮게 측정되었고, PIPES의 경우 0.159 %로 3배 이상 높게 나타났다.

표 3.24. 다양한 완충 용액을 이용한 수용성 추출액의 추출 전후 pH 변화

추출액	useful pH range	추출 전 pH	추출 후 pH
0.1 M ACES	6.1 ~ 7.5	3.9	9.6
0.1 M BES	6.4 ~ 7.8	3.7	8.6
0.1 M MOPS	6.5 ~ 7.9	4.1	8.8
0.1 M PIPES	6.1 ~ 7.5	2.7	8.6

표 3.25. 수용성 추출액의 농도 증가에 따른 추출 전후 pH 변화

추출액	useful pH range	추출 전 pH	추출 후 pH
0.3 M ACES	6.1 ~ 7.5	3.9	7.0
0.3 M BES	6.4 ~ 7.8	3.2	7.3
0.3 M MOPS	6.5 ~ 7.9	3.8	7.1
0.3 M PIPES	6.1 ~ 7.5	2.7	4.7

표 3.26. 수용성 추출액의 경화 콘크리트 염화이온 추출 특성

구분 / 조성	DY-2504(%)	SALMATE-100(%)
0.3 M ACES	0.056	0.057
0.3 M BES	**0.054**	**0.050**
0.3 M MOPS	0.038	0.037
0.3 M PIPES	0.159	0.153

이러한 결과를 바탕으로 수용성 완충용액의 초기 pH가 너무 낮아 염화이온 추출 결과에 영향을 주는 지 파악하기 위하여 수용성 추출액으로 사용된 완충용액의 pH를 유효 완충 구간인 pH 6.1 ~ 6.5로 고정한 후 추출 실험을 진행하였다.

수용성 추출액의 농도는 0.3 M로 고정하였고, 추출액 36 g에 재개발 구역 내 노후 건축물에서 채취한 경화 콘크리트를 분쇄한 시료 4 g을 첨가하였고, Touch mixer를 이용하여 20분 간 추출하였다.

pH를 유효 완충 구간인 pH 6.1 ~ 6.5로 고정한 수용성 추출액에서는 표 3.27에 나나낸 바와 같이 추출 후 pH가 모두 유효 완충 구간을 유지하였으나, 염화이온 추출 결과 ACES, BES 추출액의 경우 0.052, 0.051로 유사한 반면 MOPS 추출액의 경우 0.040 %로 여전히 다소 낮게 측정되었고, PIPES의 경우 0.102 %로 2배 이상 높게 나타났다(표 3.28).

이러한 결과를 바탕으로 경제성, 작업성 등을 고려하여 수용성 추출액은 0.3 M BES로 최적화 하였다.

표 3.27. 수용성 추출액의 pH를 중성 영역으로 고정한 후 추출 전후 pH 변화

추출액	useful pH range	추출 전 pH	추출 후 pH
0.3 M ACES	6.1 ~ 7.5	6.1	7.4
0.3 M BES	**6.4 ~ 7.8**	**6.4**	**7.5**
0.3 M MOPS	6.5 ~ 7.9	6.5	7.5
0.3 M PIPES	6.1 ~ 7.5	6.1	7.3

표 3.28. 추출 전 pH를 중성 영역으로 고정한 수용성 추출액의 경화 콘크리트 염화이온 추출 특성

구분 / 조성	DY-2504(%)	SALMATE-100(%)
0.3 M ACES	0.052	0.051
0.3 M BES	**0.051**	**0.049**
0.3 M MOPS	0.040	0.039
0.3 M PIPES	0.102	0.099

제3절 센서, 센서하우징 등을 포함하는 센서부 개발

1. 센서 전극 특성 연구

가. 센서 산화전극 형태에 따른 침전 반응 특성 연구

산화전극의 재질은 시료 내 염화이온(Cl^-)과 침전반응 할 수 있는 은이온(Ag^+)을 산화반응에 의해 생성할 수 있는 은(Ag) 재질을 기반으로 형태(wire 형태, rod 형태), 순도 등에 따른 침전 특성 및 측정 정확도를 조사하였다.

표 3.29에 나타난 바와 같이 전반적으로 1 % 이내의 우수한 측정 결과를 나타냈으며, 형태 및 두께에 따라서는 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

본 실험 결과를 바탕으로 산화전극의 두께는 센서 하우징, 바탕용액 용기 등을 크기를 고려하여 2 mm 이하가 적절할 것으로 판단하였다.

나. 센서 산화전극 순도에 따른 침전 반응 특성 연구

산화전극인 은 재질의 순도에 따른 침전 특성 및 측정 정확도를 조사하였다.

표 3.30에 나타난 바와 같이 전반적으로 1 % 이내의 우수한 측정 결과를 나타냈으며, 순도에 따른 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

본 실험 결과를 바탕으로 산화전극인 은 전극의 순도는 경제성을 고려하여 99 %가 적절할

것으로 판단하였다.

표 3.29. 산화전극으로 사용한 은 전극의 형태에 따른 염화이온 측정 결과

구분 / 조성	DY-2504	
	0.05 wt% Cl^-	0.5 wt% Cl^-
Ag rod, 3.2 mm, 99.98 %	0.0512	0.4879
Ag wire, 2.0 mm, 99.99 %	0.0478	0.4969
Ag wire, 1.5 mm, 99.99 %	0.0515	0.5128
Ag wire, 1.0 mm, 99.99 %	0.0482	0.5150

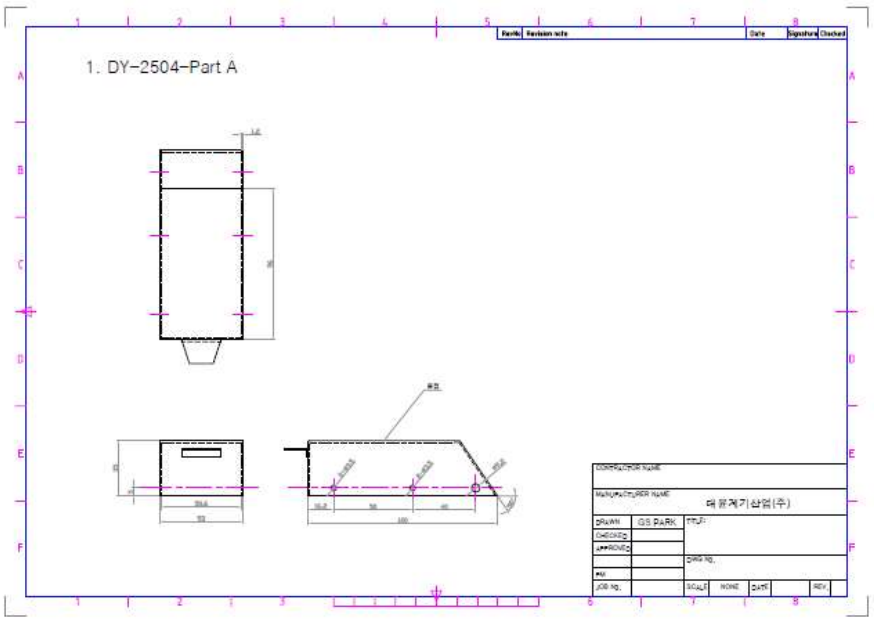
표 3.30. 은 전극의 순도에 따른 염화이온 측정 결과

구분 / 조성	DY-2504	
	0.05 wt% Cl^-	0.5 wt% Cl^-
Ag wire, 1.0 mm, 99.99 %	0.0485	0.5175
Ag wire, 1.0 mm, 99.9 %	0.0515	0.4872
Ag wire, 1.0 mm, 99 %	0.0511	0.5149

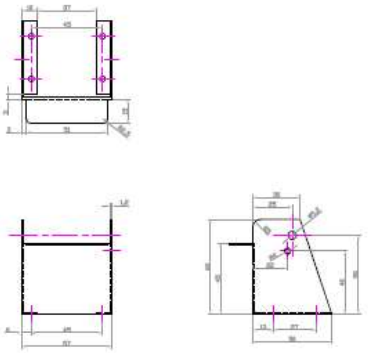
2. 센서 하우징 설계 및 제작

가. 전극 재질과 전극 형태를 반영한 센서 하우징 설계 및 제작

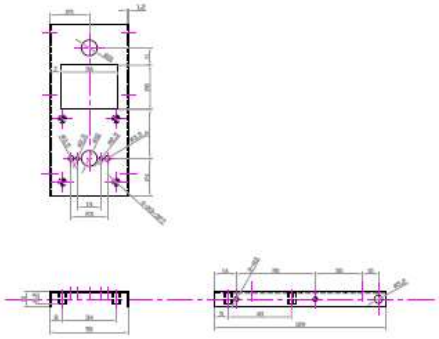
시료 내 염화이온(Cl-)과의 침전반응을 속도를 향상시키기 위해 장착한 교반 motor, 전극 간 이격거리, 바탕용액에 시료 첨가 시 사용자 편이성, 바탕용액이 유출에 따른 측정 회로 보호 등을 고려하여 설계하였다(그림 3.14).



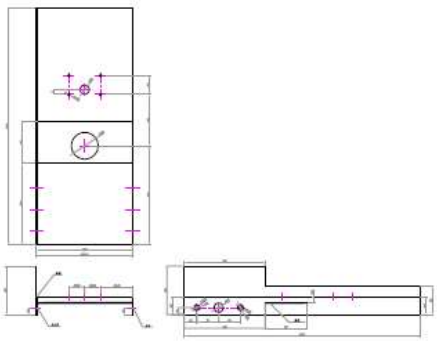
2. DY-2504-Part B



3. DY-2504-Part C



4. DY-2504-Part D



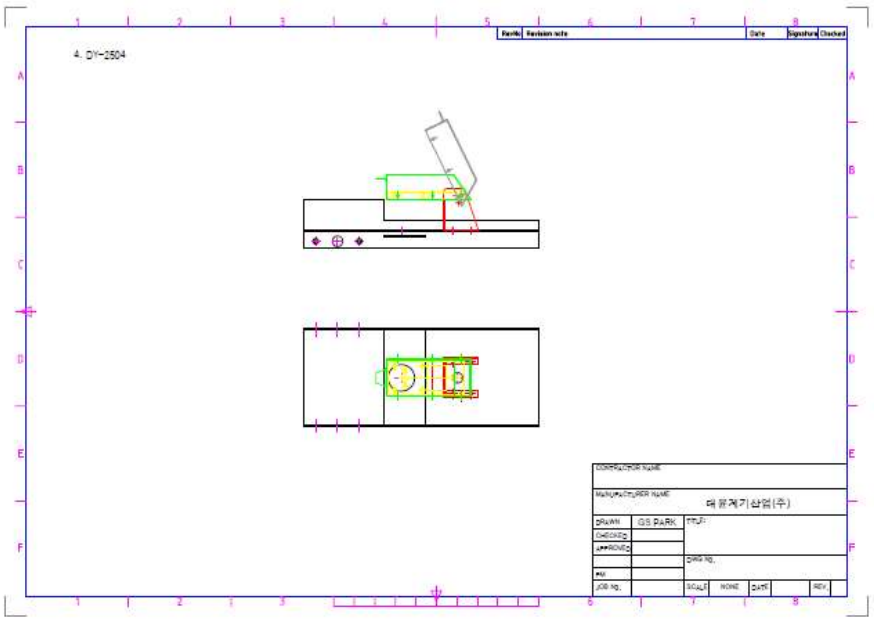
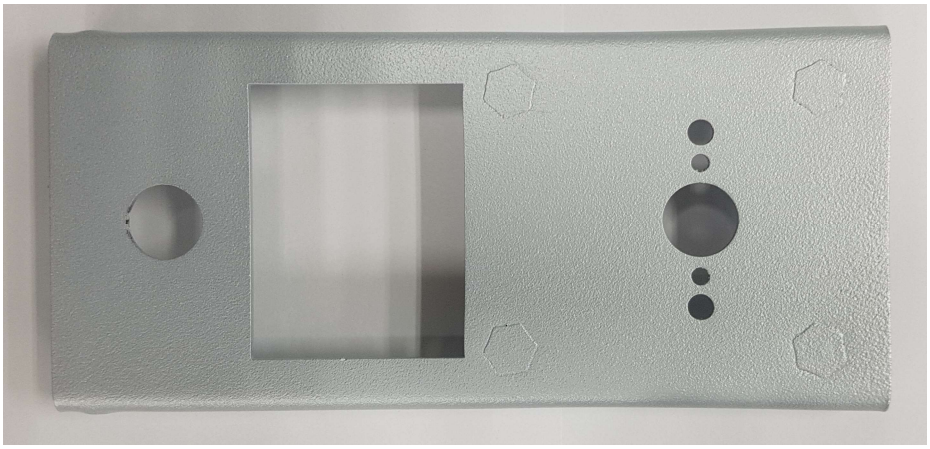


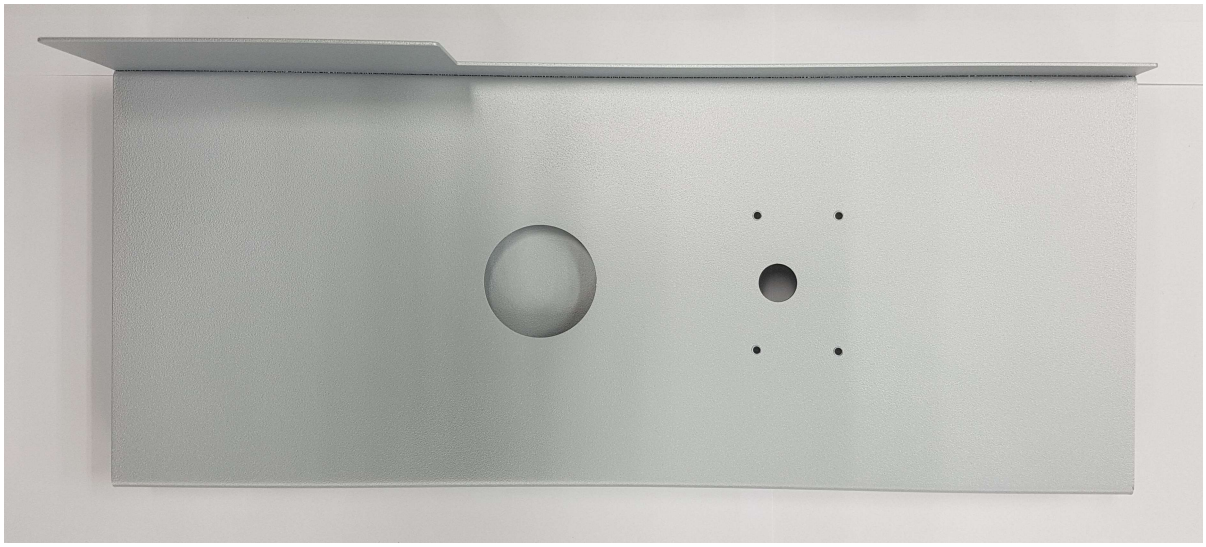
그림 3.14. 전기량 적정 방식 염화물 측정장치 센서부 하우징 설계.

하우징 제작은 바탕용액 유출에 따른 측정 회로 보호 등을 고려하여 스테인리스 스틸 재질에 분체 도장하여 내식성, 내산화성 등 내구성을 확보하였다(그림 3.15).









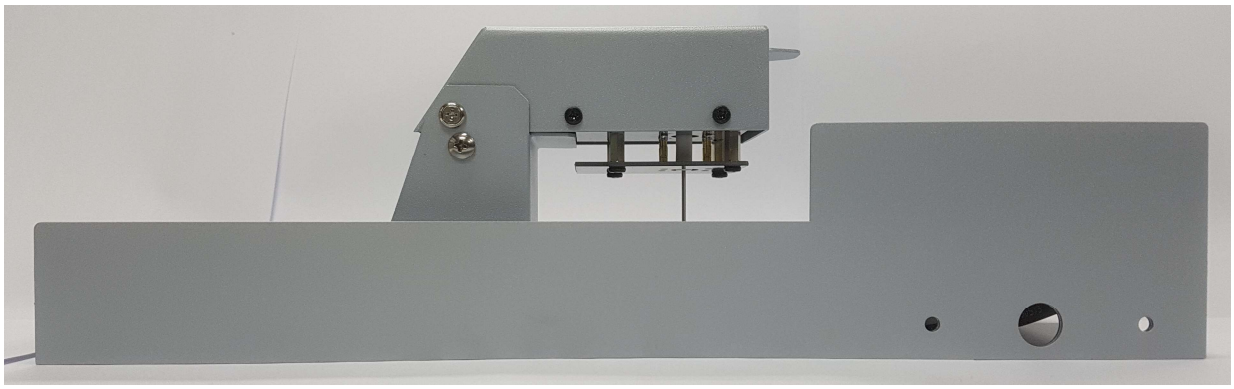
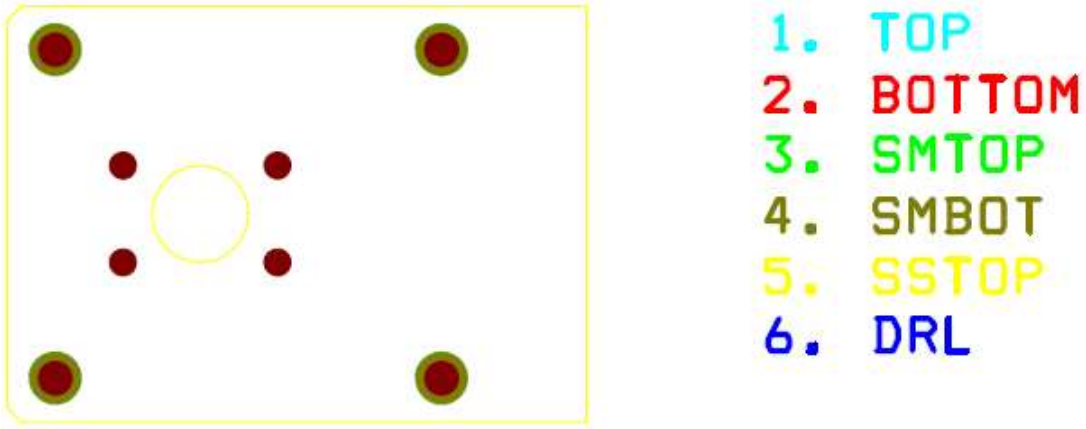


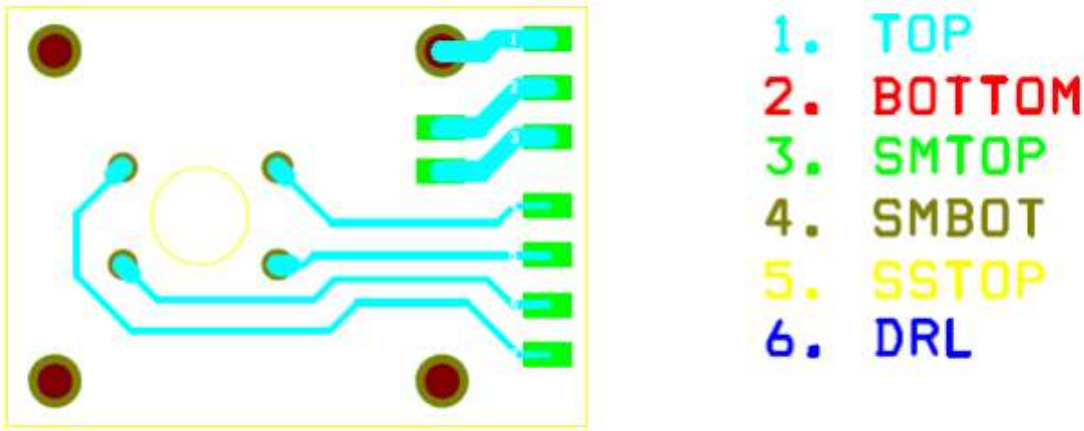
그림 3.15. 전기량 적정 방식 염화물 측정 장치 센서 하우징 제작.

바탕용액에 시료 주입 후 시료 내 염화이온(Cl-)과의 침전반응을 속도를 향상시키기 위한 교반은 소형 DC 모터를 사용하였고, 회전날개 재질은 부식 방지를 위해 SUS 316L을 사용하였으며, 교반기, 산화전극 및 지시전극 간 이격거리를 유지하기 위한 위치 고정 및 센서 연결 PCB를 설계 제작하여 추후 전극 교체 시 사용자 편의성을 증진하였다(그림 3.16,

그림 3.17).



(A) 센서부 전극 위치 고정 PCB



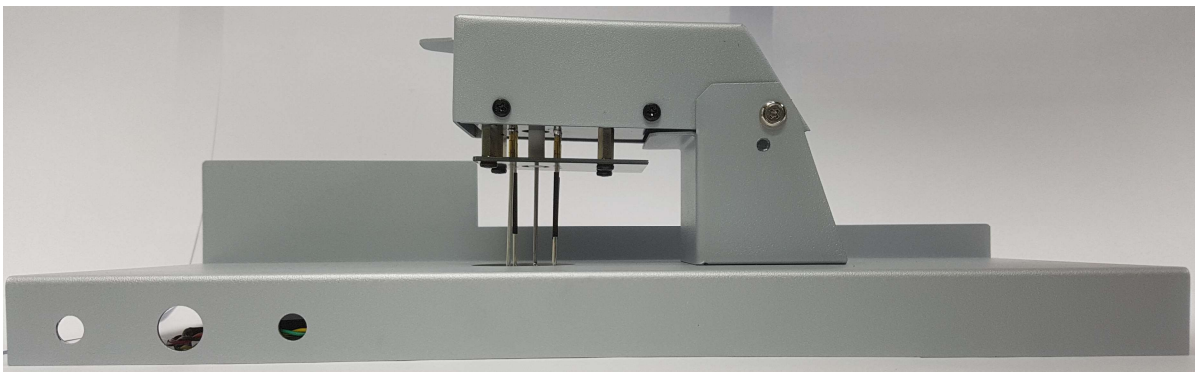
(B) 센서부 전극 연결 PCB

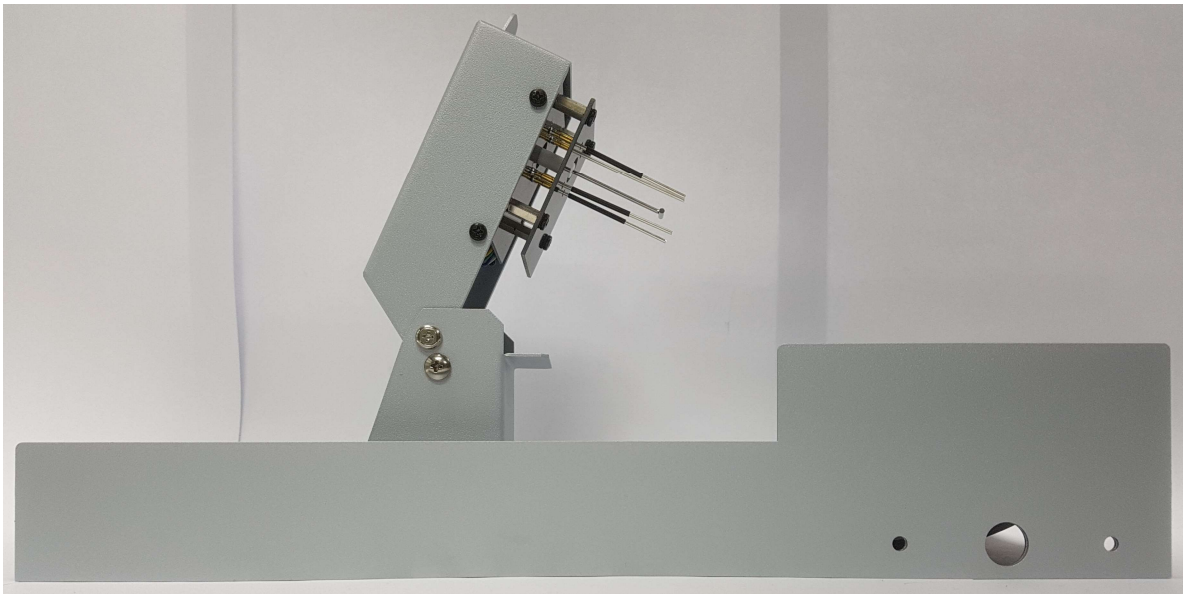
그림 3.16. 센서부 전극 위치 고정 PCB 및 전극 연결 PCB 설계.



(A) 전극 위치 고정 PCB　　(B) 센서부 전극 연결 PCB

그림 3.17. 센서부 전극 위치 고정 PCB 및 전극 연결 PCB 제작.





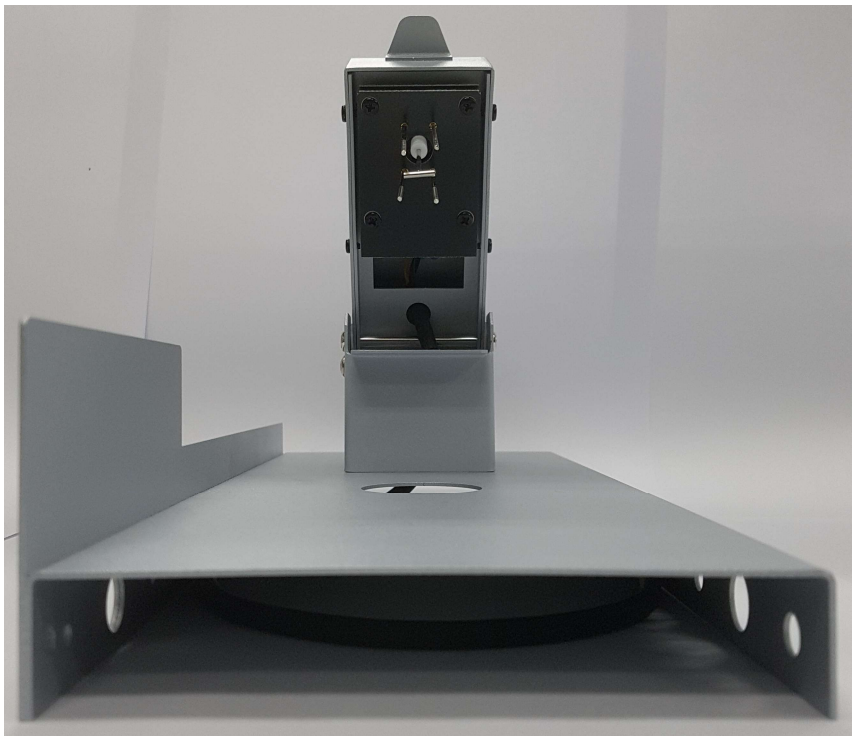


그림 3.16. 전기량 적정 방식 염화물 측정 장치 센서부.

제4절 측정기, 측정기 하우징 등을 포함하는 측정부 개발

1. 전기량 적정 방식 회로 설계

회로 설계 시 일정 산화전류 인가 회로, 기준전압 및 산화전류 전류 제어 회로, 신호 검출 검출회로 등을 중점적으로 설계하였다(그림 3.17 참조).

가. 일정 산화전류 인가 회로 설계

시료 내 염화이온(Cl^-)과 반응하는 은이온(Ag^+)을 생성하기 위해 산화전극에 인가하는데 필요한 정전류를 안정적으로 공급하기 위하여 제너 다이오드(Zener diode)와 오피 엠프(OP AMP)를 이용하여 정전압을 발생하도록 정전압 회로를 설계하여 일정한 산화속도를 유지하도록 하였다.

정확한 측정값을 얻기 위하여 인가되는 산화전류는 3단계로 나누어 서로 다른 정수를 가지고 있는 회로를 설계하였다.

측정 시작 단계에서는 미세 전류를 인가하여 시작 시점을 인지할 수 하였고, 중간 단계에서는 높은 전류를 인가하여 산화 가속 구간을 유지하였으며, 산화 종결 단계에서는 정확한 종결 시점을 인지하기 위해 미소 전류를 천천히 인가하는 3단계로 변화를 주는 회로를 구성하였다.

나. 기준전압 및 산화전류 전류 제어 회로 설계

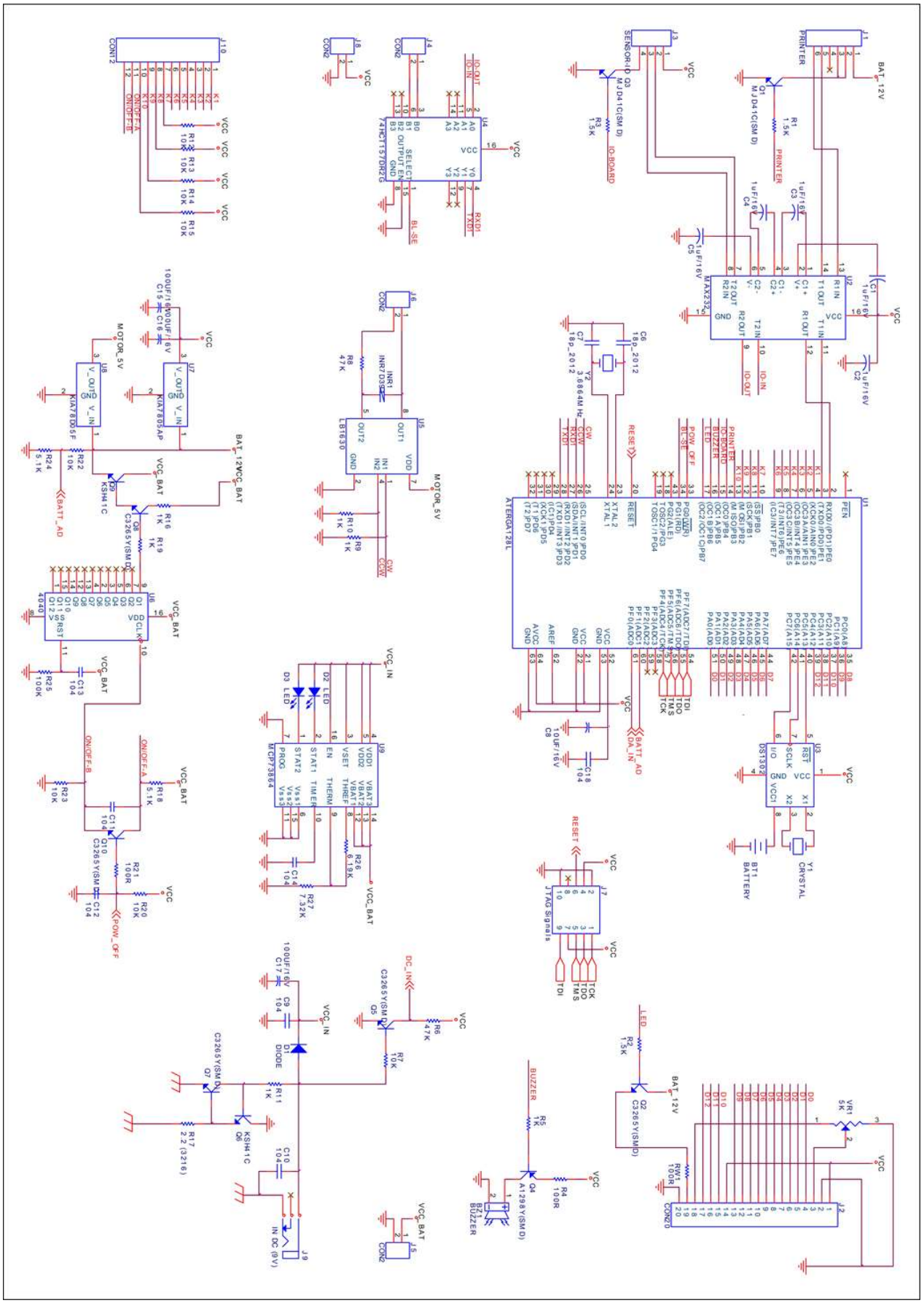
제어회로를 통해 기 입력된 조건에 기초하여 산화전류 인가 시점, 인가량, 인가 속도, 기준전압 설정 등을 제어할 수 있도록 설계하였다.

시료 내 염화이온이 이온화된 은이온과 모두 반응하여 반응 종결 시점에 도달할 경우 측정전압은 기준전압과 동일해지며, 그 시점에서 제어 회로를 통해 산화전류 인가와 기준전압 및 산화전류 편차 모니터링을 정지하도록 설계하였다.

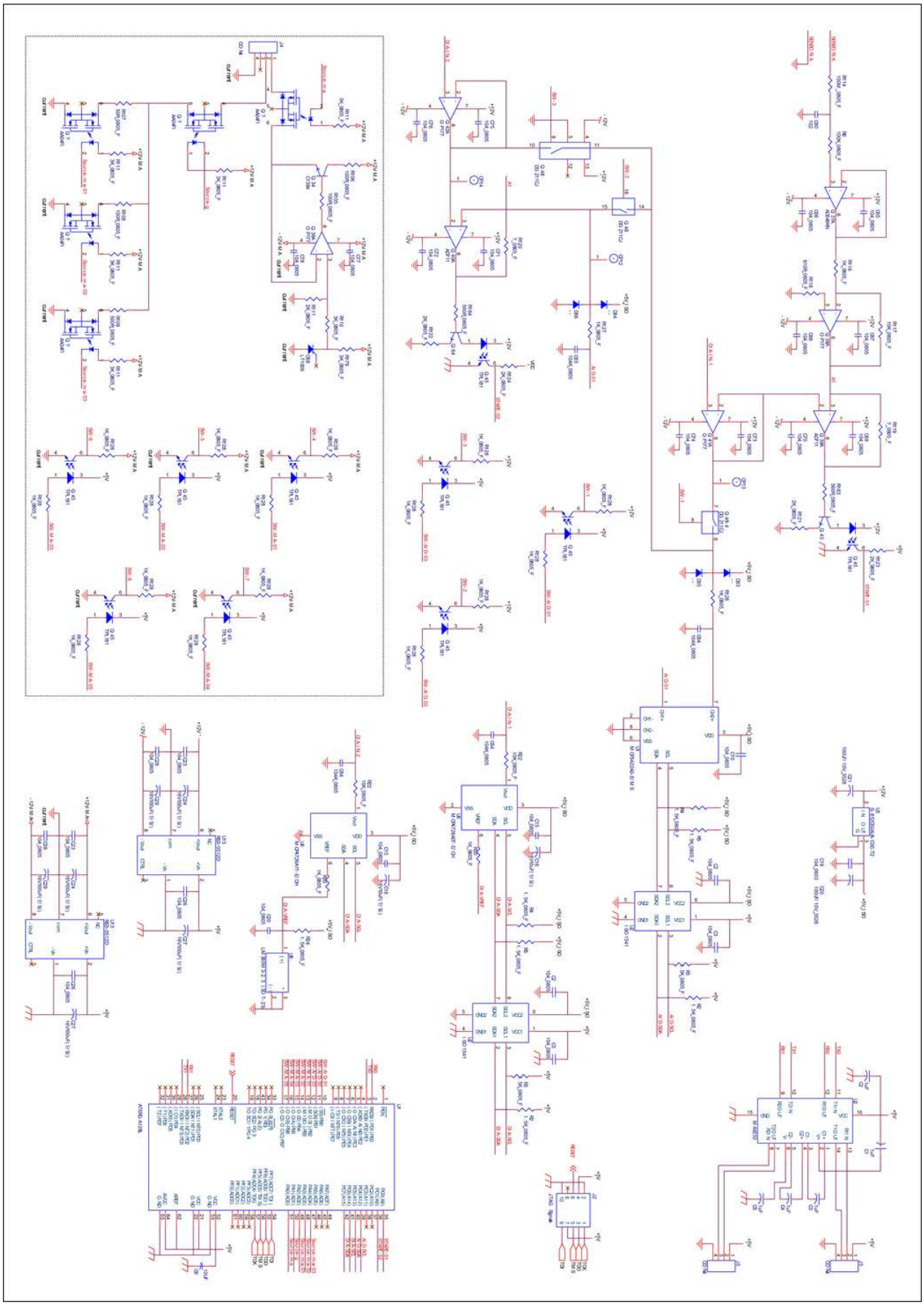
다. 산화 시 변화되는 전기적인 신호를 검출 할 수 있는 검출회로 설계

산화에 필요한 전류를 인가하는 회로와 절연되어 있는 검출 회로에서 기준 전류량과 검출 회로에서 검출한 전류량의 편차를 실시간 모니터링 하여 그 편차의 폭에 따라 산화 전류의 3단계 변화 시점을 자가 설정할 수 있도록 설계하였다.

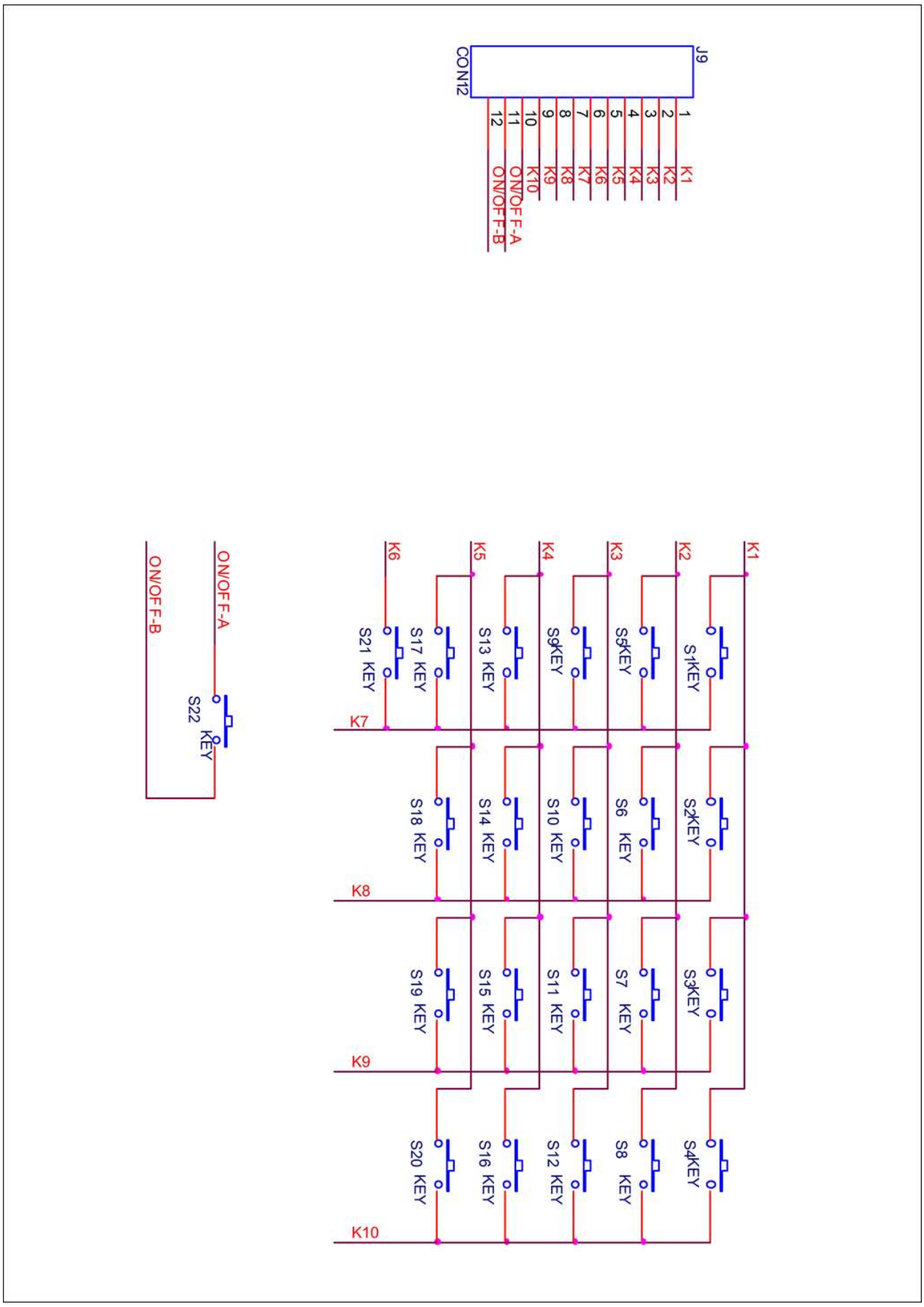
검출 회로에서 기준 전류값과 검출한 전류값의 편차가 제로(0)일 때 측정을 정지하고, 산화전류 인가 시점으로 부터 단계별로 인가된 산화전류량과 소요 시간을 바탕으로 측정치를 산출하도록 설계하였다.



(A) Main 회로



(B) Input/Output 회로



(C) Key 회로

그림 3.17. 전기량 적정 방식 염화물 측정기 회로 설계.

2. PCB 설계 및 제작

PCB 설계 시 아날로그 회로와 디지털 회로 부분을 최대한 구분할 수 있도록 설계하여 PCB 설계 시 발생 할 수 있는 노이즈를 최대한 차단할 수 있도록 설계(그림 3.18 참조) 제작(그림 3.19 참조)하였다.

가. PCB pattern에 의한 noise 해석 및 회피

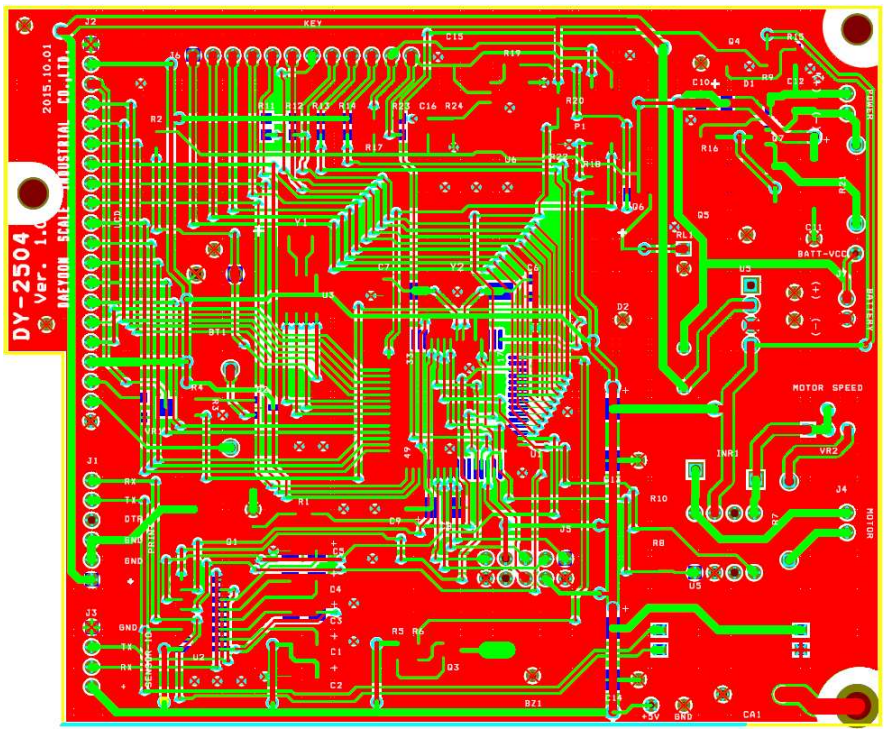
전류소비가 많은 회로부를 전원 쪽에 근접 배치하거나, 각각 전원과 직접 연결하여 노이즈를 최대한 차단할 수 있도록 설계하였다.

나. 방사 noise 저감 설계

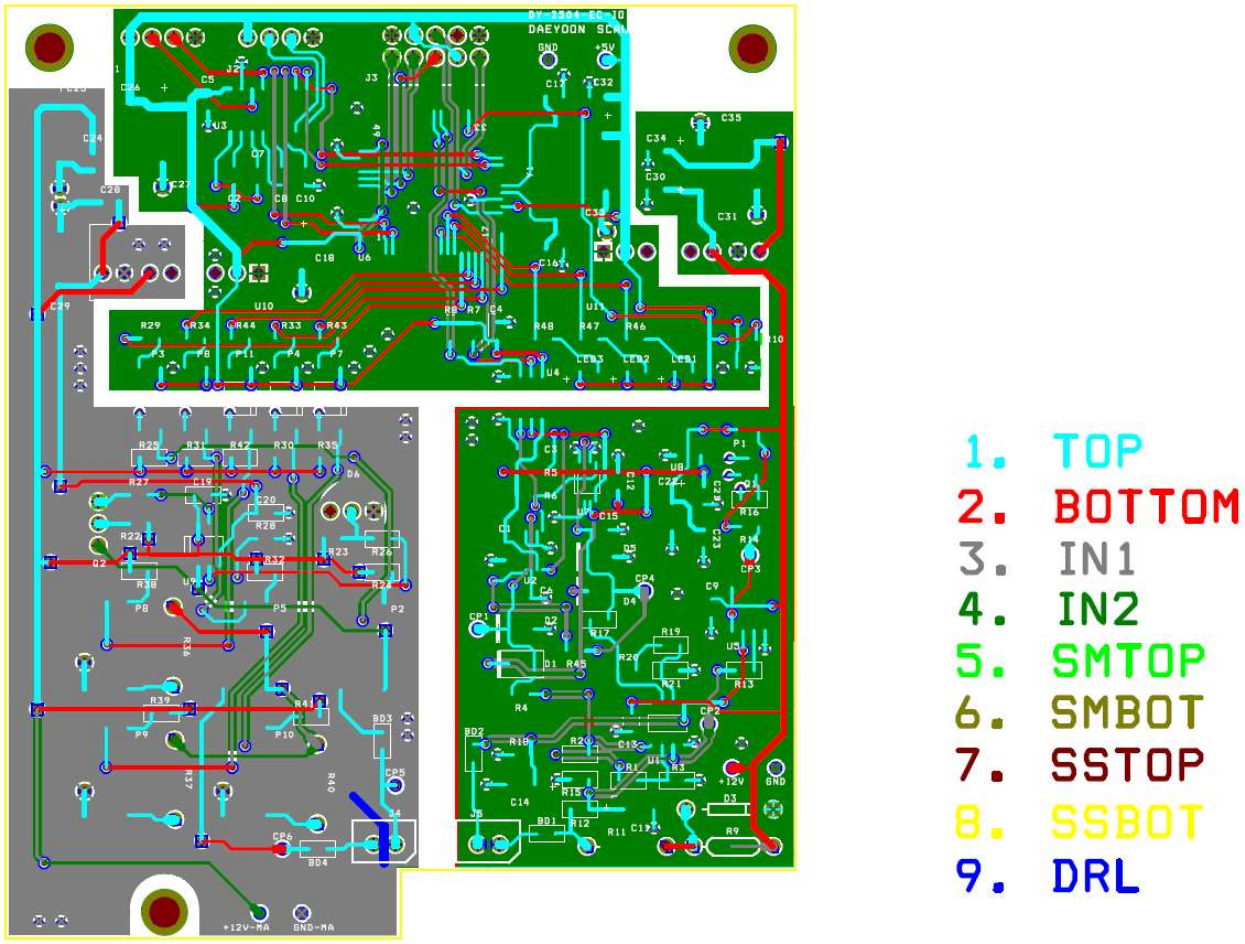
PCB pattern에 의한 방사 noise 저감 대책으로 data line에 저항 직렬 연결하여 노이즈를 최대한 차단할 수 있도록 설계하였다.

다. 아날로그 GND와 디지털 GND의 절연 처리

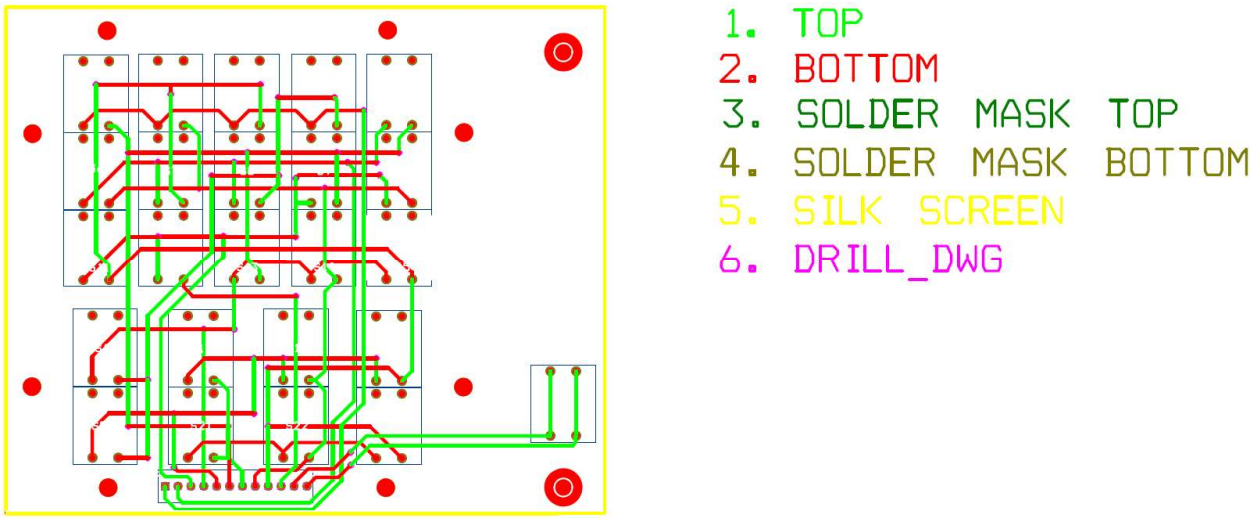
PCB 설계 시 아날로그 신호처리부와 디지털 신호처리부에 대한 전원 및 GND를 구분, 설계하였고 PCB 설계 시 절연부품을 사용하여 동작 중에 발생할 수 있는 Noise 및 간섭을 사전에 차단하도록 제작하였다.



(A) Main PCB

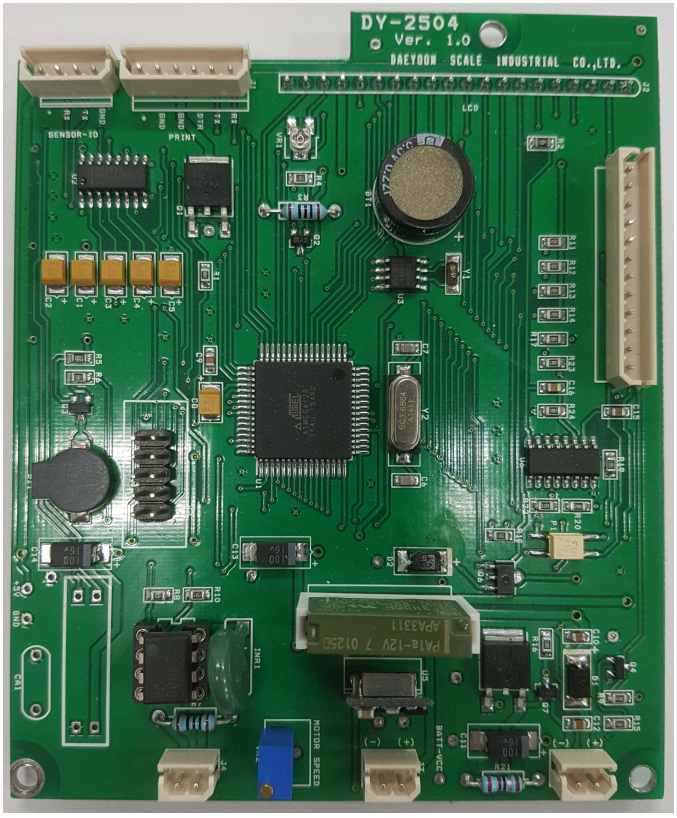


(B) Input/Output PCB

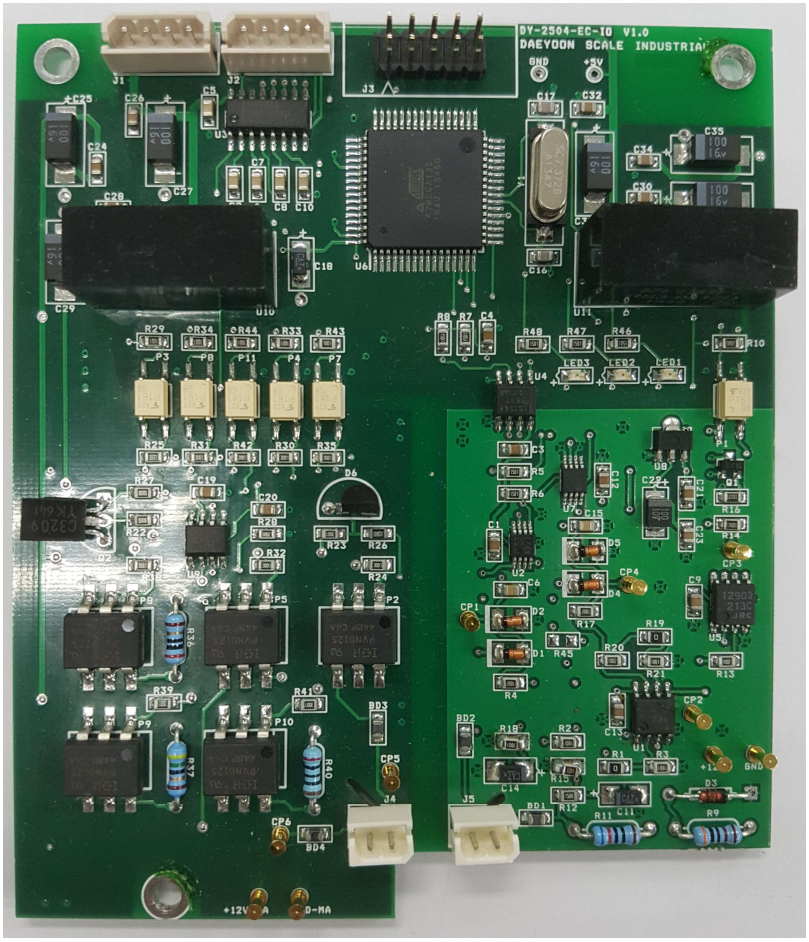


(C) Key PCB

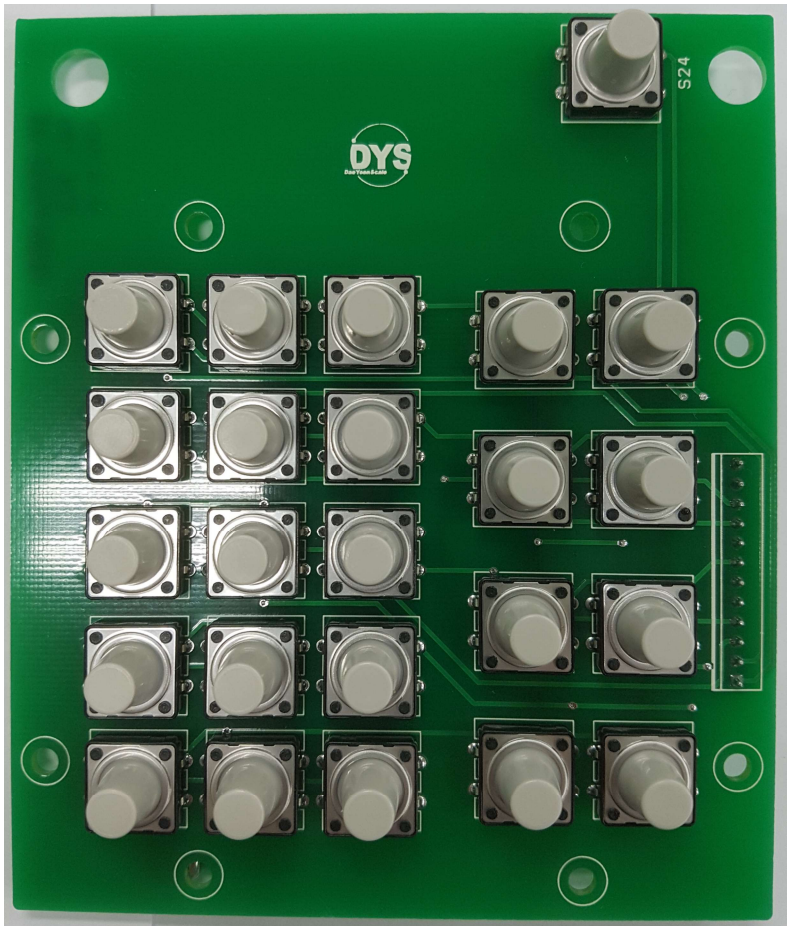
그림 3.18. 전기량 적정 방식 염화물 측정기 PCB 설계.



(A) Main PCB



(B) Input/Output PCB



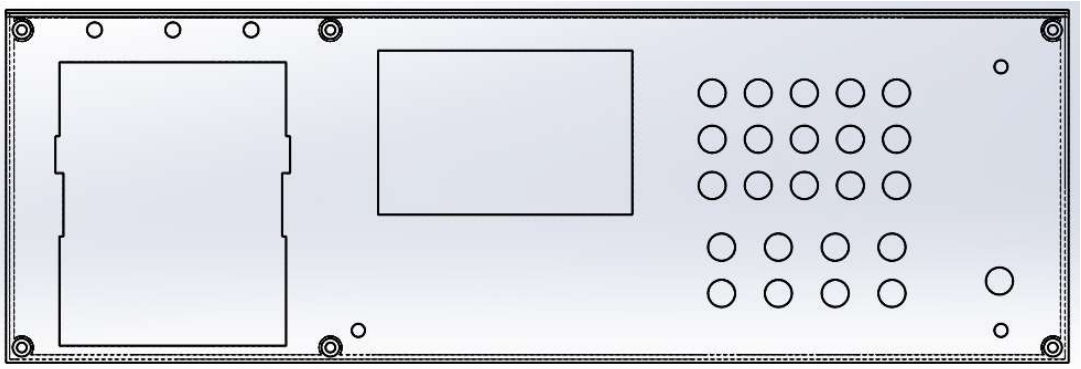
Key PCB

그림 3.19. 전기량 적정 방식 염화물 측정기 Main PCB 설계.

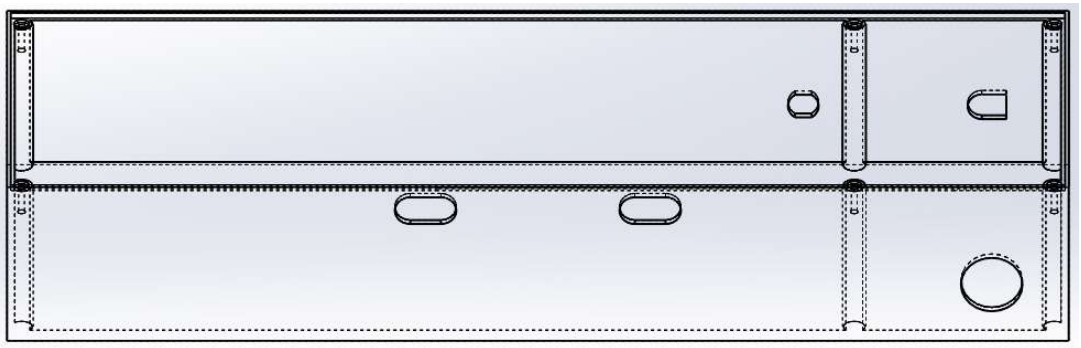
3. 측정부 하우징 설계 및 제작

가. 프린터, 디스플레이, 키패드 등 사용자 편이성을 고려한 측정부 설계

프린터, 디스플레이, 키패드 등 각 부분별 사용자 편이성을 고려하여 배치하였고, 바탕용액, 시료 등의 누수나 고온 다습한 현장에서도 적용 가능하도록 생활 방수 및 방진이 가능하도록 설계하였다(그림 3.20 참조).



(A) 상부



(B) 하부

그림 3.20. 전기량 적정 방식 염화물 측정기 측정부 하우징 설계.

측정부 하우징 제작은 충격, 부식, 방수 , 방진 등 내구성, 제품 무게, 경제성 등을 고려하여 폴리카보네이트 재질로 제작하였다(그림 3.21 참조).



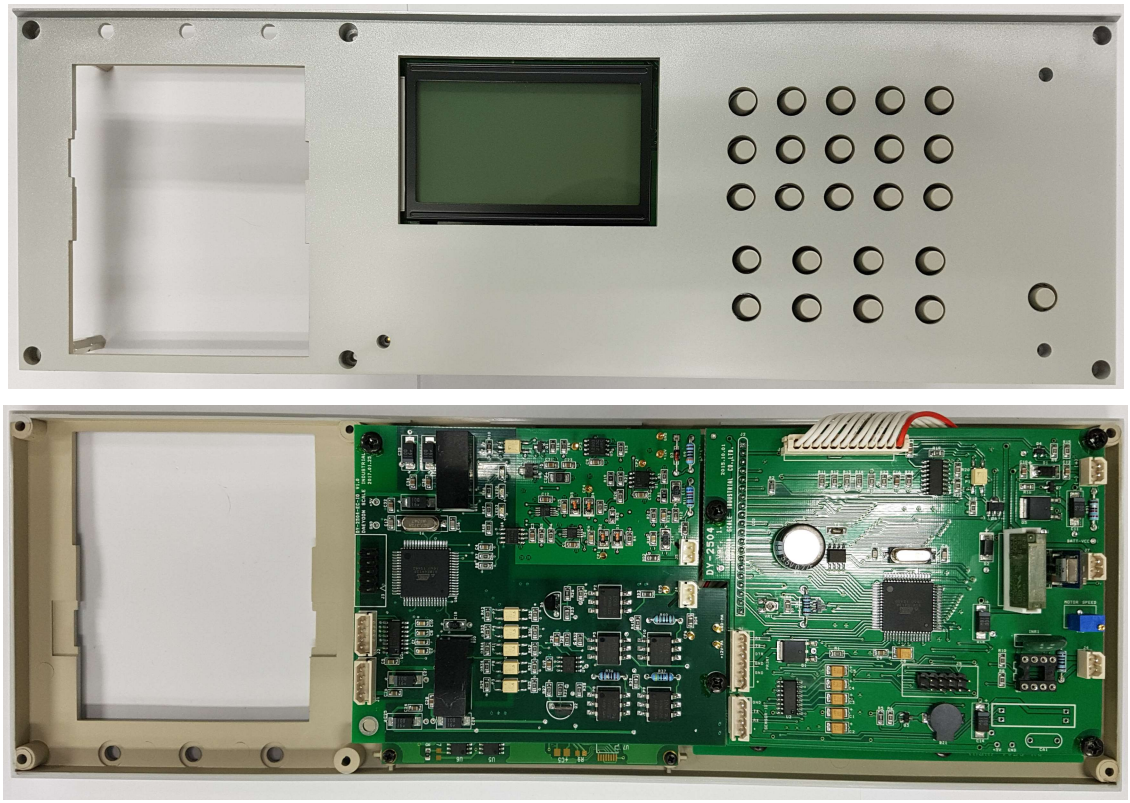
(A) 상부



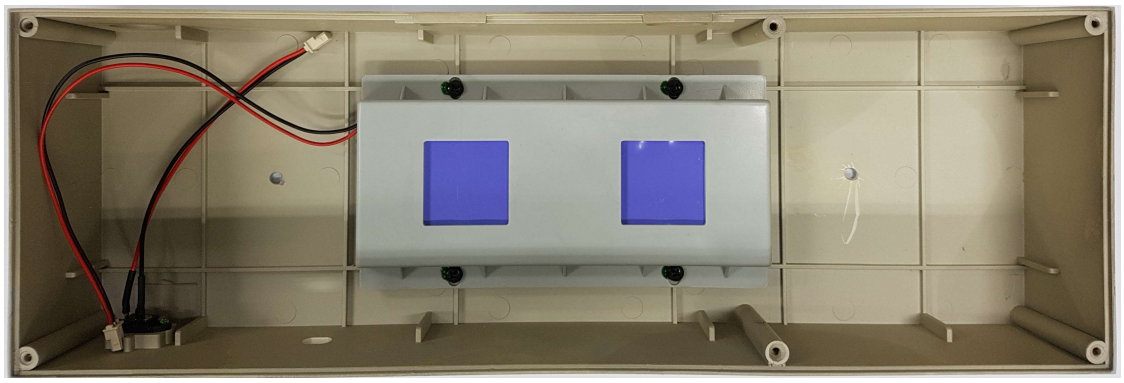
(B) 하부

그림 3.21. 전기량 적정 방식 염화물 측정기 측정부 하우징 제작.

측정부 하부에는 배터리를 장착하였고, 상부에 회로 기판, LCD 및 프린터 장착 후 패널 스티커를 부착하였으며, 모든 연결 부분 또한 실링하여 방수, 방진 등 내구성을 담보하였다 (그림 3.22 참조).



(A) 상부



(B) 하부



(C) 상부/하부 조립

그림 3.22. 전기량 적정 방식 염화물 측정기 측정부.

제5절 연산/제어 알고리즘 개발

측정전압(X)의 증가 및 기울기 변화는 시료 내 포함된 염화이온(Cl^-)의 함량에 따른 산화전류의 인가에 의해 산화전극(Ag)으로부터 생성된 은이온(Ag^+) 변화에 따라 결정된다.
즉, 측정전압은 산화된 은이온과 시료 내 염화이온의 함량에 따라 증가되거나 감소하게 되며, 이때 산화전류 인가 등 변화 요인에 따른 선형적 혹은 비선형적 전압 대 시간 곡선에 의해 결정된다.
따라서, 측정전압 측정치에 기초하여 시료 내 염화이온과 산화된 은이온의 침전반응 정도를 산출할 수 있도록 설계하였다(그림 3.23).

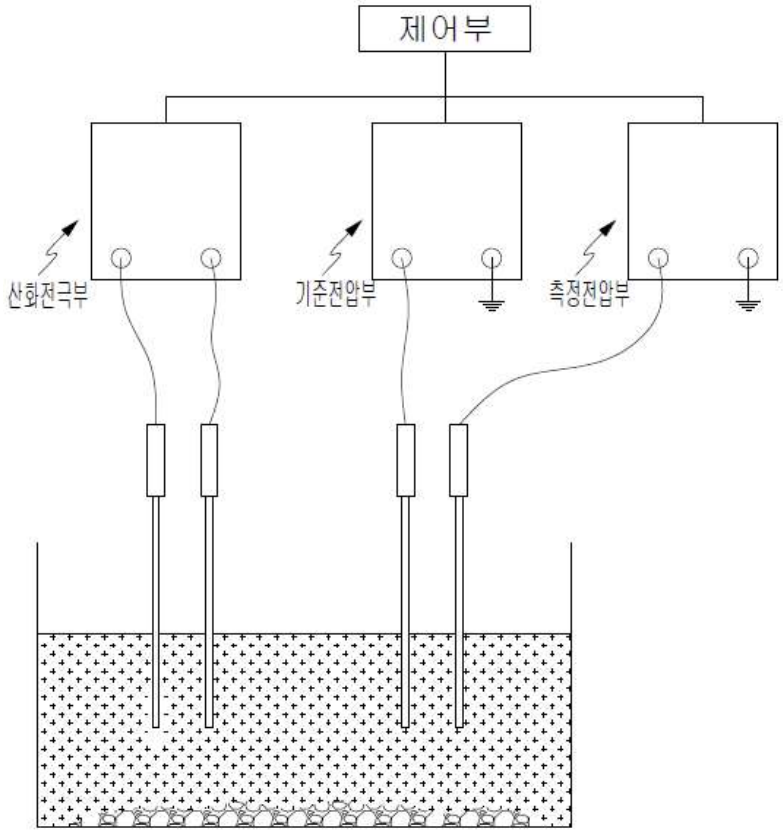


그림 3.23. 전기량 적정 방식 염화이온 측정장치 개념도.

1. 산화전류 변화에 따른 측정전압 변화를 이용한 제어 및 연산 알고리즘 개발
그림 3.24에 나타난 바와 같이 산화전류가 인가되기 전 구간(Q～S, 0～t1)에서 측정된 측정전압은 변화가 없으며, 산화전류가 산화전극에 인가되기 시작한 시점 이후(S～P, t1～t2)로는 산화된 은이온와 시료 내 염화이온이 반응함에 따라 측정전압이 증가하게 되고, 측정된 측정전압을 기초로 하여 염화이온과 산화된 은이온의 반응여부를 확인할 수 있도록 설계하였다.
측정전압이 증가하여 기준전압(Z)과 동일한 시점(P, t2)에서 시료 내 염화이온이 산화된 은이온과 모두 반응한 것으로 판단하여 기준전압 및 측정전압에 관한 데이터를 기초로 하여 염화이온과 산화된 은이온의 반응 종결점(P, t2)을 판단할 수 있도록 하였고, 산화전극에

인가된 산화전류의 양을 기초로 산화된 은이온과 반응된 염화이온 함량을 산출할 수 있도록 설계하였다.
즉, 산화전류가 산화전극에 인가된 양에 비례하여 은이온이 생성되며, 생성된 은이온이 시료 내 존재하는 염화이온과 모두 반응할 때 까지 반응한다는 점에서 그림 3.24에 나타낸 바와 같이 산화전류를 인가한 시점(S, t1)부터 염화이온과의 반응이 종결된 시점(P, t2)까지의 산화전류가 인가된 양을 기초로 하여 산화전류의 세기와 소요된 시간을 이용하면 용이하게 시료 내 염화이온 함량을 연산할 수 있도록 설계하였다.
시료 내 염화이온이 산화된 은이온과 모두 반응하여 반응 종결 시점(P, t2)에 도달할 경우 측정전압은 기준전압과 동일해지며, 그 시점(P, t2)에서 제어부는 산화전극부 및 기준전압부의 가동을 정지하도록 설계하여 사용자의 편의성 및 에너지 효율을 증대하고자 하였다.

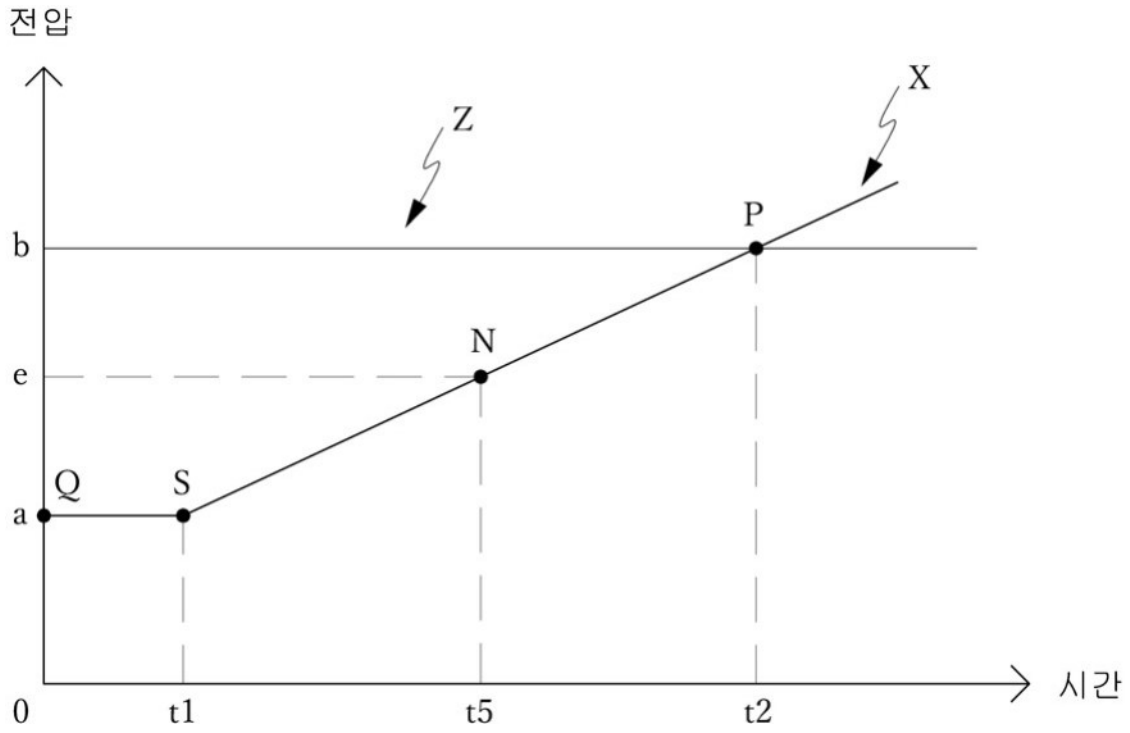


그림 3.24. 산화전류 변화에 따른 선형적 측정전압 대 시간 변화 곡선.

2. 시료 내 염화이온 함량에 따른 단계별 산화전류 인가 제어 알고리즘 개발
제어부는 측정전압의 세기를 포함하는 미리 정해진 조건에 기초하여 산화전극부에 의한 대상물에 인가되는 산화전류의 세기를 조절할 수 있도록 설계하였다.
그림 3.25에 나타낸 바와 같이, 산화전류가 산화전극에 인가되면 그 시점(S, t1)부터 측정전압이 증가하며, 반응 종결 시점(E, t4)에 이르기 전 소정의 시점(K, t3)에서 제어부가 산화전류의 세기를 감소시켜 염화이온과 반응하는 은이온의 산화 속도를 감소시킬 수 있으며, 그 결과, 측정전압의 세기의 증가속도도 산화전류의 세기를 감소시킨 시점(K, t3)부터 염화이온의 반응 종점(E, t4)까지 낮아질 수 있도록 하였다.
이로 인해, 제어부는 염화이온의 반응 종결 시점을 더욱 정확히 산출할 수 있으며, 그 결과 시료 내 염화이온 함량을 더욱 정확히 측정할 수 있도록 하였다.
산화전류의 세기는 측정전압의 세기가 변화된 시점(S, t1)부터 종결 시점(E, t4)까지 변화되었으나, 산화전류가 산화전극에 인가된 총량은 산화전류의 세기가 변화되기 전후 각각의

산화전류의 세기와 각각의 시간을 이용하여 용이하게 연산할 수 있어 제어부는 산화전류의 세기가 변한다 하더라도 용이하게 시료 내 염화이온 함량을 용이하게 측정할 수 있도록 하였다.

염화이온 측정의 정확도를 높이기 위해 제어부는 산화전극부가 산화전극에 산화전류를 인가하기 전의 측정전압의 세기가 기준전압 보다 클 경우 상대적으로 산화전류의 세기를 작게 하여 측정전압의 세기가 기준전압의 세기와 동일해지는 시간을 길어지게 할 수 있도록 하였다. 이는, 그림 3.25에 나타낸 측정전압의 기울기가 작을수록 염화이온의 반응 종결 시점을 더욱 정확하게 알 수 있기 때문이다.

측정전압의 세기가 기준전압 보다 작은 경우, 상대적으로 산화전류의 세기를 크게 하여 측정전압의 세기가 기준전압의 세기와 동일해지는 시간을 단축시킬 수 있어 시료 내 염화이온 측정시간을 단축하여 신속하게 측정대상물이 함유하는 염화이온 함량을 측정할 수 있게 된다.

즉, 제어부는 기준전압과 측정전압의 차이를 기준으로 기준전압과 측정전압의 차이가 큰 경우 측정속도를 높이기 위해 상대적으로 산화전류의 세기를 높게 하여 산화전극에 인가하며, 반대로 기준전압과 측정전압의 차이가 작은 경우 측정 정확도를 높이기 위해 상대적으로 낮은 산화전류의 세기를 산화전극에 인가할 수 있도록 하였다.

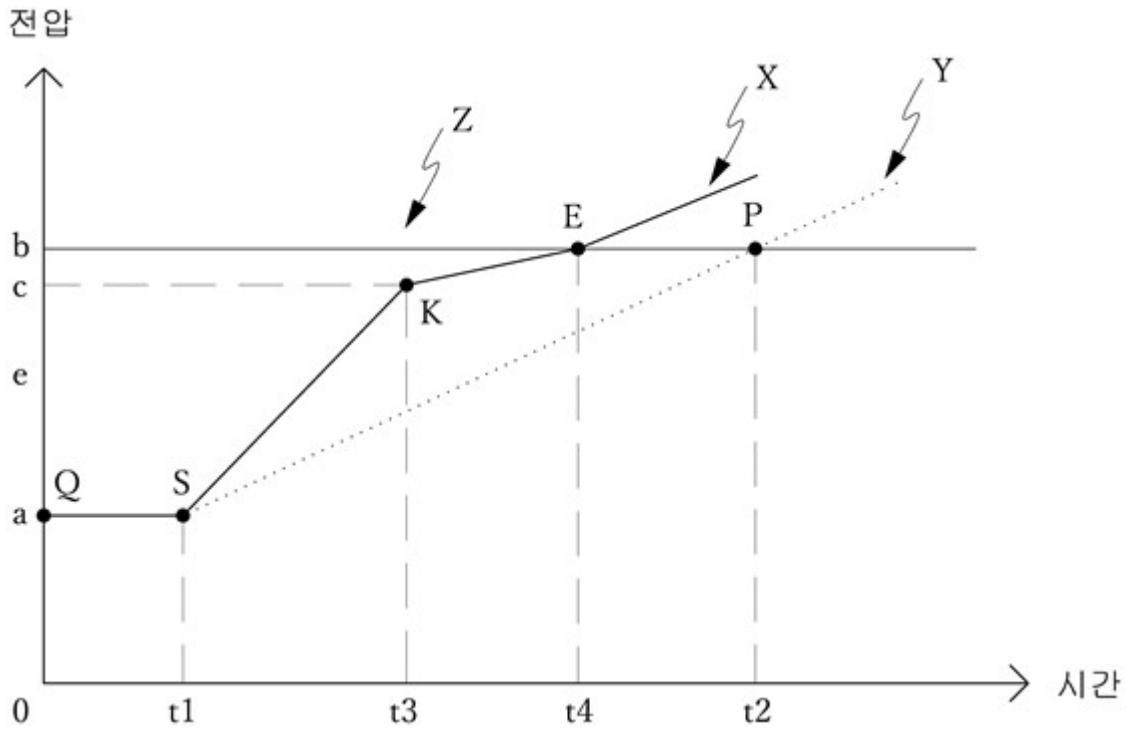


그림 3.25. 단계별 산화전류 인가에 따른 비선형적 전압 대 시간 곡선.

3. 산화 전류 제어를 통한 측정 시간 변화 알고리즘 설계

제어부는 염화이온 측정 시간을 포함하는 미리 정해진 조건에 기초하여 산화전극부를 제어할 수 있도록 설계하였다. 염화이온 측정 시간은 산화전극에 산화전류를 인가를 시작하는 시점(S, t1)부터 측정에 소요된 시간을 의미한다.

그림 3.26에 나타낸 바와 같이 제1 시간(t1～t6)이 산화전극에 산화전류를 인가를 시작하는 시점(S, t1)부터 3분이라고 가정하고, 제1 시간(t1～t6)이 도달할 때까지 측정전압이 아직 기준전압에 도달하지 않은 경우 제어부는 제1 시간(t1～t6)이 도달한 시점(t6)부터 산화전극부를

제어하여 산화전류의 세기가 커지도록 제어할 수 있도록 하였다.
그 결과 제1 시간(t1∼t6)이 도달한 시점(t6)부터 측정전압이 기준전압에 도달한 시점(P)까지의 측정전압의 기울기는 그 전보다 클 수 있다.
제어부는 염화이온 측정 시간이 제1 시간(t1∼t6) 이상일 경우 산화전극에 인가되는 산화전류의 세기가 크도록 제어할 수 있도록 하였다.
따라서, 시료 내 함유된 염화이온을 측정하는 시간은 조절할 수 있도록 하였다.

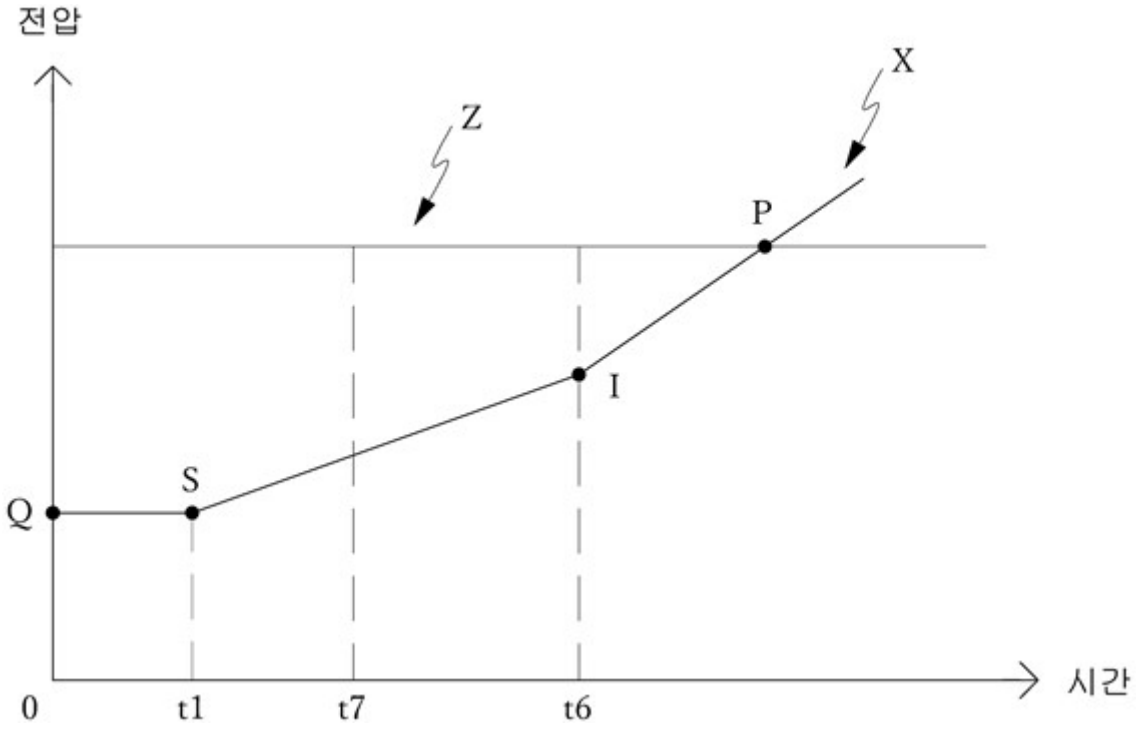


그림 3.26. 산화전류 인가 변화에 따른 비선형적 전압 대 시간 곡선.

제6절 염화물 측정기 제품화 연구

1. 바탕용액 제품화 연구

시멘트, 골재, 굳지 않은 콘크리트 및 경화 콘크리트 시료의 염화물 측정을 위한 바탕용액 용량은 센서가 바탕용액과 접촉하는 면적, 시료 투입량(0.2 mL) 등을 고려하여 최소용량인 20 mL로 산정하였다.
이러한 바탕용액의 포장에 있어서 염화물 측정기는 현장에서 측정하는 경우가 대부분으로 현장에서 사용자가 최소용량인 20 mL를 정확하게 분취하는 것은 매우 번거롭고, 측정시간 지연의 원인으로 작용할 수 있어 바탕용액 포장은 현장 현시 측정을 최대한 감안하여 20 mL 용량의 일회용 포장으로 설계하였다.
일회용 포장 시 제품 단가 상승 요인 배제, 사용자 편의성 극대화 등을 고려하여 용기 재질은 액체 포장 용기로 주로 사용되는 투명 PET(Polyethylene terephthalate) 재질의 용기와 PET 재질 용기와 접착성이 우수하고, 쉽게 이격이 가능한 PP(polypropylene)과 PE(polyethylene)을

주원료 하는 이지필 필름을 커버 필름으로 사용하였다.
용기는 그림 3.27에 보는 바와 같이 커버 필름 접합부위에 가이드를 두어 열융착 시 필름과의 접착성과 사용 시 필름의 이격성을 고려하여 설계 제작하였다.



(A) 정면



(B) 윗면

그림 3.27. PET 재질의 바탕용액 용기.

열융착 방식의 반자동 용기 포장기는 작업자가 20 mL의 바탕용액이 충진된 바탕용액 용기를 4구 1set 형태의 zig에 장착하면 자동으로 커버 필름 용착과 용기 배출이 가능한 형대로 제작하였고, 작업용량은 시간당 1,200개 정도로 추후 소모품 공급에도 충분할 것으로 판단된다(그림 3. 28).



(A) 정면



(B) 측면



(C) 융착 부분

그림 3.28. 열융착 방식의 반자동 용기 포장기.

이렇게 제조된 염화물 측정기 바탕용액은 외부 충격 등으로 바탕용액이 손상되는 것을 방지하기 위하여 25개 분리 개별 포장하여 100개 또는 200개 단위로 판매하고자 하였다(그림 3.29 참조)



(A) 바탕용액



(A) 바탕용액 포장

그림 3.29. 염화물 측정기 바탕용액.

2. 현장 사용에 따른 사용자 편이성을 고려한 측정기 Case 설계

센서 하우징을 포함한 센서부와 디스플레이, 프린터 등을 포함하는 측정부와 분리 연결이 가능하고, 바탕용액, 정확한 시료량을 첨가하기 위한 정량 피펫 등 부속품을 포함할 수 있는 공간과 휴대가 가능한 형태의 Case를 설계하고자 하였고, 재질은 현장 특성상 표면 손상에 강하고, 중량이 가벼운 알루미늄 재질의 Case를 선정하였다(그림 3.30 참조).



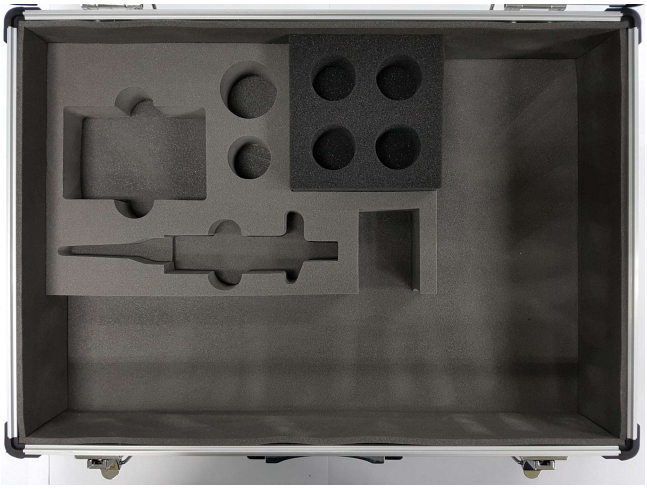




그림 3.30. 휴대형 염화물 측정기 Case 제작.

3. 현장 사용에 따른 굳지 않은 콘크리트(레미콘) 블리딩수 추출 장치 개발

염화물 측정기를 이용하여 콘크리트 내 염화물 측정 시 레미콘은 블리딩수, 경화 콘크리트, 시멘트 등의 경우 산가용성 혹은 수용성 추출액을 사용하여 추출한 후 측정하도록 규정하고 있다. 일반적으로 경화 콘크리트, 시멘트, 골재 등은 시료를 채취하여 실험실에서 시료 내 염화물을 추출하여 측정하는 것이 대부분인 반면, 레미콘의 경우 현장에서 타설 전 염화물을 측정하기 때문에 블리딩수의 채취가 측정시간 단축에 매우 중요한 요소로 작용한다.

레미콘의 블리딩수 채취는 일정 시간이 경과하면 자연스럽게 상층에 발생된 블리딩수를 여과지로 분리 채취하는 방식이 일반적이지만 레미콘 배합비에 따라 20분 이상의 시간이 소요되는 경우도 발생하고 있다.

따라서, 레미콘 현장 타설 전 염화물 측정 시간을 단축하기 위한 현장용 블리딩수 추출 장치를 개발하고자 하였다.

레미콘의 블리딩수 추출 방법은 자연 여과, 필터 방식, 원심분리 방식 등이 규정되어 있다. 그림 3.31에 보는 바와 같이 자연 여과 방식는 여과지로 간편하게 채취가 가능하지만 시간이 오래 걸리는 단점이 있고, 필터 방식은 일반 배합의 레미콘의 경우에는 빠른 추출이 가능하지만, 고강도 배합의 경우 필터가 막혀 추출이 불가능하고, 일회용으로 사용되는 필터 가격이 고가라는 단점이 있다.



그림 3.31. 자연 여과 방식의 레미콘 블리딩수 추출.



그림 3.32. 필터 방식의 레미콘 블리딩수 추출.

원심 분리 방식의 경우 신속하게 저비용으로 블리딩수의 채취가 가능한 장점이 있으나, 대부분의 원심불리기가 전력을 필요로 하여 현장 사용이 불가능하다는 단점 때문에 사용이 제한되어 왔다.

본 연구에서는 전력이 필요 없어 현장 사용이 가능한 수동형 원심분리기를 이용하여 레미콘 배합비에 관계없이 1분 이내에 블리딩수 채취가 가능한 현장용 원심분리 방식의 블리딩수 추출장치를 개발하였다(그림 3.33, 그림 3.34 참조).

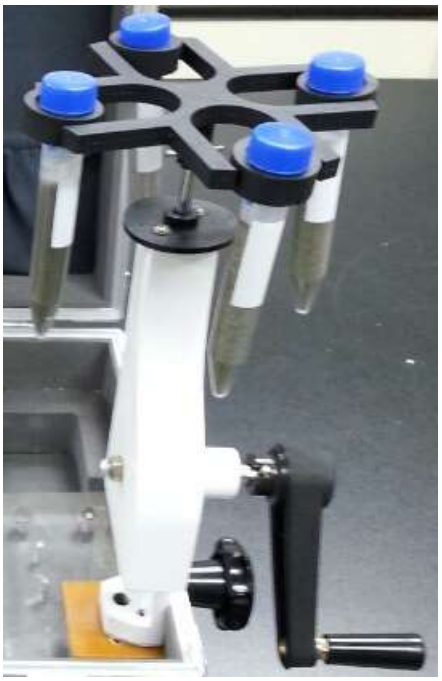


그림 3.33. 원심분리 방식의 레미콘 블리딩수 추출.

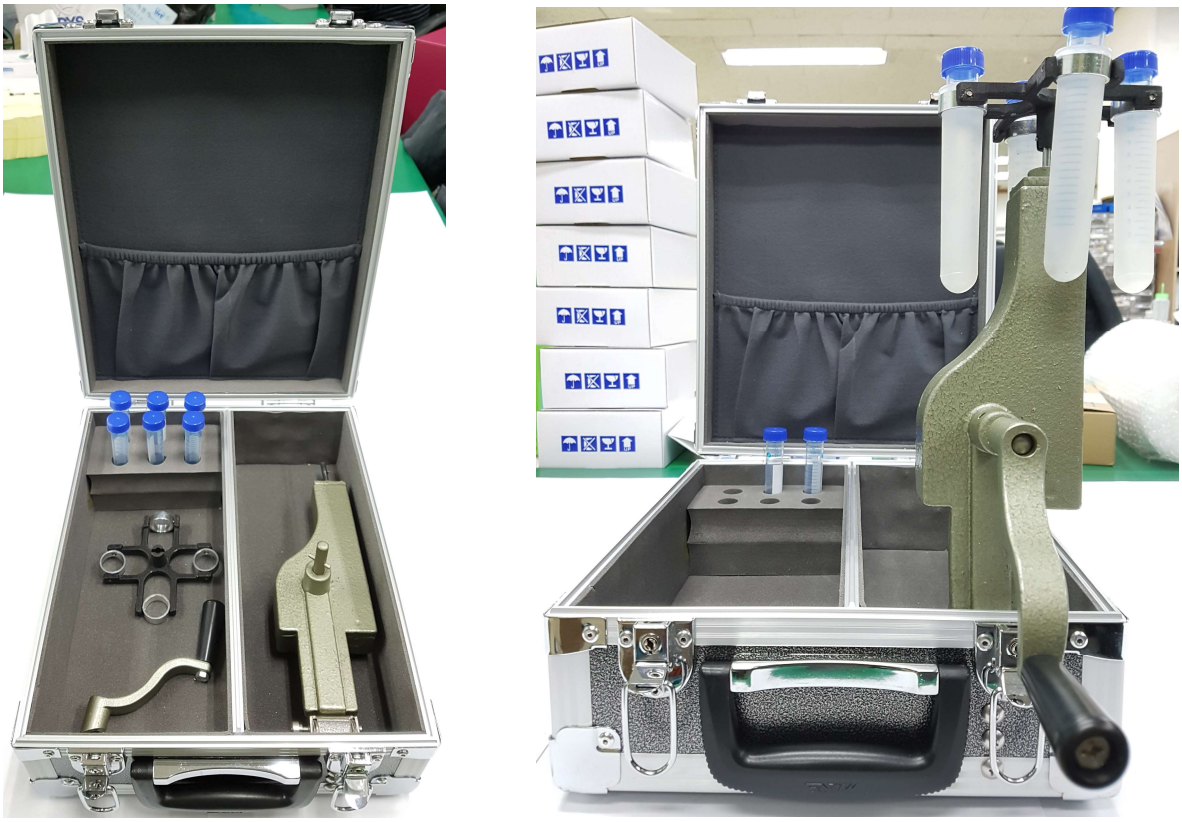


그림 3.34. 수동 원심분리 방식 레미콘 블리딩수 추출장치.

4. 전기량 적정 방식 휴대형 염화물 측정기 제품화

그림 3. 35에서 보는 바와 같이 센서부, 측정부, 바탕용액, 정확한 시료량을 첨가하기 위한 정량 피펫 등 부속품을 포함한 전기량 적정 방식 휴대형 염화물 측정기 제품화하였다.



그림 3.35. 전기량 적정 방식 휴대형 염화물 측정기.

제7절 현장적용시험

1. 현장적용시험을 위한 실제 시료를 이용한 성능 평가

현적적용시험 전 내부적으로 실제 시료를 이용하여 염화물 측정기 DY-2504에 대한 성능 시험을 실시하였다.

가. 시멘트 브랜드에 따른 염화물 측정결과 비교

현재 사용되고 있는 다양한 측정원리의 염화물 측정기 중 대표적인 방법의 2가지 염화물 측정기와 신규 개발된 염화물 측정기를 사용하여 시중에 판매되고 있는 시멘트 3종에 대한 염화물 함량을 측정 비교하였다(표 3. 31 참조).

브랜드별 시멘트 시료 100 g과 물 100 g을 혼합한 후 시멘트 내 염화물이 추출될 수 있도록 충분히 교반하여 한 후 측정하였다.

표 3.31. 시험에 사용된 다양한 원리의 염화물 측정기

구분	DY-2501 α	DY-2504	SALMATE-100
측정기			
측정원리	이온전극법	적정법	적정법

시멘트 브랜드에 따른 염화물 측정 비교 결과 표 3.32에 나타난 바와 같이 적정법 기반의 측정기의 경우 거의 동일한 측정 결과를 나타낸 반면 이온전극법 기반의 측정기의 경우에는 50 % 이상 높은 측정 결과를 나타내 시멘트 내 방해이온에 의해 염화물 함량이 높게 나타난 것으로 사료된다.

표 3.32. 시멘트 브랜드에 따른 염화물 측정결과

시료	측정 결과		
	DY-2501a	DY2504	SALMATE
A시멘트:물	0.0211	0.0117	0.014
B시멘트:물	0.0366	0.0239	0.024
C시멘트:물	0.1174	0.0667	0.066

나. 레미콘 배합비 변화에 따른 측정결과 비교

현재 사용되고 있는 다양한 측정원리의 염화물 측정기 중 대표적인 방법의 2가지 염화물 측정기와 신규 개발된 염화물 측정기를 사용하여 시중에 판매되고 있는 시멘트 3종에 대한

염화물 함량을 측정 비교하였다.
시멘트 100 g, 세골재 200 g, 물 200 g을 혼합한 후 혼화제 또는 감수제를 1 wt% 첨가한 후 시멘트 내 염화물이 추출될 수 있도록 충분히 교반하여 한 후 측정하였다.
레미콘 배합비 변화에 따른 염화물 측정 비교 결과 비교 측정기의 측정 결과는 시멘트 실험 결과와 유사한 경향성을 나타내었다(표 3.33 참조).
적정법 기반의 측정기의 경우 거의 동일한 측정 결과를 나타낸 반면 이온전극법 기반의 측정기의 경우에는 50 % 이상 높은 측정 결과를 나타내 시멘트 내 방해이온에 의해 염화물 함량이 높게 나타난 것으로 사료된다.

표 3.33. 레미콘 배합비 변화에 따른 측정결과 비교

시료	측정 결과		
	DY2504	DY2504	SALMATE
시멘트:세골재:물 + 감수제	0.2207	0.1236	0.125
시멘트:세골제:물 + 혼화제	0.4947	0.2962	0.299

2. 쌍용양회공업(주) 기술연구소 현장적용시험

가. 시험 일시
2017. 05. 23(화)

나. 시험 목적
콘크리트 내 염화이온 함량 측정 시 기능성 시멘트, 수입 재활용 시멘트 사용 증가 및 각종 혼화제 사용 증가 등으로 인해 발생되는 다양한 음이온(S^{2-}, CN^{-}, Br^{-}, SO_4^{2-}, I^{-}, NO_3^{-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, F^{-}, $S_2O_3^{2-}$ 등)에 의한 방해작용을 제거하기 위한 방법으로 전극에 일정 산화전류 인가를 통해 생성된 은이온(Ag^{+})과 시료에 포함된 염소이온(Cl^{-})의 침전반응에 의해 발생된 전기적 신호 변화를 통해 염소이온 함량을 측정하는 적정법 기반의 휴대형 염화물 측정기(DY-2504) 시제품에 대한 성능 비교 평가하였다(표 3.34 참조).

표 3.34. 시험에 사용된 다양한 원리의 염화물 측정기

구분	DY-2501 α	**DY-2504**	SALMATE-100	Mettler Toledo G20S
측정기				
측정원리	이온전극법	**적정법**	적정법	적정법

다. 콘크리트 배합비

표 3.35의 배합비를 갖는 콘크리트 시료의 블리딩수를 추출한 후 표 3.33의 4가지 염화물 측정기를 이용하여 염화물 함량을 측정하였다.

표 3.35. 콘크리트 배합비

구분	W/C (%)	S/a (%)	단위재료량(kg/m^3)				혼화제(AE제, %)
			W	C	S	G	
배합 1(해사)	55.0	50.5	187	340	885	876	0.7(SPx 0.3)
배합 2(쇄사)	55.0	50.5	187	340	885	876	0.7(SPx 0.3)

라. 시험 결과

표 33.36에서 보는 바와 같이 적정법 기반의 3가지 측정기로 측정한 결과는 거의 동일한 측정결과를 나타낸 반면 이온전극법을 기반으로 하는 측정기의 경우에는 측정치가 30 % 이상 벗어나는 것으로 확인되었으며, 잔골재로 해사를 사용한 배합의 콘크리트가 쇄사를 사용한 배합에 비해 염화물 함량이 2배 이상 증가하는 것으로 나타났다.

표 3.36. 2가지 배합비를 갖는 콘크리트 내 염화물 측정 결과

구분	염화물함량(kg/㎥)		비고
	배합1	배합2	
DY-2501 α	0.341	0.193	기존 제품
DY-2504	**0.297**	**0.132**	**개발 제품**
Salmate-100	0.291	0.133	일본 제품
Mettler Toledo G20S	0.297	0.134	비교 장비

3. (주)동양/건재부문 기술연구소 현장적용시험

가. 시험 일시

2017. 09. 05(화) ~ 09. 07(목)

나. 시험 목적

콘크리트 내 염화이온 함량 측정 시 기능성 시멘트, 수입 재활용 시멘트 사용 증가 및 각종 혼화제 사용 증가 등으로 인해 발생되는 다양한 음이온(S^{2-}, CN^-, Br^-, SO_4^{2-}, I^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, F^-, $S_2O_3^{2-}$ 등)에 의한 방해작용을 제거하기 위한 방법으로 전극에 일정 산화전류 인가를 통해 생성된 은이온(Ag^+)과 시료에 포함된 염소이온(Cl^-)의 침전반응에 의해 발생된 전기적 신호 변화를 통해 염소이온 함량을 측정하는 적정법 기반의 휴대형 염화물 측정기(DY-2504) 시제품에 대한 성능 비교 평가하였다.

다. 비교대상 측정기

현재 사용되고 있는 다양한 측정원리의 염화물 측정기 중 대표적인 방법의 3가지 염화물 측정기와 신규 개발 염화물 측정기를 사용하여 측정치를 비교하였다(표 3.33, 그림 3.36 참조).



그림 3.36. 시험에 사용된 다양한 원리의 염화물 측정기.

라. 시험 방법

표 3.37의 배합비를 갖는 콘크리트 시료의 블리딩수를 추출한 후 표 1의 4가지 염화물 측정기를 이용하여 염화물 함량을 측정하였다.

표 3.37. 콘크리트 배합비

구분	시방배합표(kg/m^3)								비고
	물	시멘트	결합재1	결합재2	잔골재1	잔골재2	굵은골재	혼화제	
배합1	161	187	43	58	446	443	948	2.02	일반
배합2	178	263	36	-	444	442	896	2.09	고강도
배합3	154	169	39	52	461	458	961	1.82	일반
배합4	161	197	46	61	438	432	949	2.13	일반

마. 시험 결과

표 3.38에서 보는 바와 같이 4가지 배합비를 갖는 콘크리트의 블리딩수 시료를 신규 측정기(DY-2504)로 측정한 결과 기준장비인 전위차적정기와 비교하여 평균 4 % 정도의 측정 편차 범위로 두 종류의 기존 측정장비와 비교할 경우 기준장비에 가장 근접한 정확도를 나타내는 것으로 확인되었으며, 일반 콘크리트에 비해 고강도 콘크리트의 경우 시멘트 함량 증가에 따른 염화물 증가로 전체적으로 염화물 함량이 증가하는 것으로 확인되었다.

표 3.38. 4가지 배합비를 갖는 콘크리트 내 염화물 측정 결과

시료 \ 측정기	염화물함량(kg/m^3)			
	기존 측정기 (DY-2501 α)	**개발 시제품 (DY-2504)**	일본수입제품 (Salmate-100)	전위차적정기 (G20S)
배합1	0.1322	**0.0933**	0.097	0.090
배합2	0.2248	**0.2095**	0.222	0.201
배합3	0.1217	**0.0959**	0.100	0.091
배합4	0.1602	**0.1048**	0.106	0.102

바. 결론

신규 개발된 적정법 기반의 휴대형 염화물 측정기(DY-2504)를 이용하여 4가지 배합비를 갖는 콘크리트 블리딩수 시료의 염화물 측정 현장적용 시험결과 기준장비 대비 평균 측정편차 4 % 수준의 정확도를 갖으며, 기존 두 종류의 측정장비와 비교할 경우 기준장비 측정값에 가장 근접한 정확도를 나타내는 것으로 확인되어 현장 측정용 콘크리트 재료 내 염화물 측정장비로서 **적합**한 것으로 확인되었다.

4. 한국콘크리트시험원 현장적용시험

가. 서론

- 국내에서 사용되고 있는 염화물 측정기는 주로 이온전극법 방식으로 시멘트 및 혼화재료에 기인한 방해이온의 영향을 받는다. 염소이온선택성 전극은 멤브레인에 의해 특정 이온만이 선택적으로 감응할 수 있도록 제조
- 염소이온과 유사한 친유성 음이온들이 감응하여 염소이온과 유사한 전위차를 가지기 때문에 염화물이온으로 과대 평가

표 3.39. 대표적인 방해이온

구 분	종 류
대표적인 방해이온	티오시안산이온(SCN^-), 황화물이온(S^{2-}), 황산염이온(SO_4^{2-}), 브롬화이온(Br^-), 요오드화물이온(I^-), 시안화물이온(CN^-), 크롬산이온(CrO_4^{2-}) 등

- 기존 염화물 측정기의 염소이온선택성 전극은 최적 측정 pH 범위가 pH 5~6 이지만 콘크리트 시료(약 pH 12 수준)로부터 전처리없이 염화물 함유량을 측정하기 때문에 분석편차가 발생(KS 규정방식에서는 시료를 산으로 전처리)
- 기존 염화물 측정기의 교정용 표준용액(0.1 % 및 0.5 % NaCl 용액)의 부정확성(검정선의 오류), 1회 측정 후 전극의 안정화시간(연속측정 시 편차 증대), 센서의 성능(노후화), 측정 시 센서를 손으로 접촉(전위차변화 증대) 등에 따라 측정값의 재현성이 떨어짐

나. 평가방법

- 전위차 적정방식을 적용한 신규 휴대용 염화물 측정기의 사양은 표 3.40와 같으며, 적합성을 평가하기 위하여 15개 레미콘 공장에서 출하 되는 레미콘 블리딩수를 채취하여 염화이온 농도평가

표 3.40. 전위차 적정방식을 적용한 휴대용 염화물 측정기 사양

구 분	내 용
측 정 방 식	전위차 적정법
측 정 항 목	염화 이온(Cl^-) 농도(%) 염화 나트륨 (NaCl) 농도(%) 총 염화이온량(kg/m^3)
측 정 범 위	0.001 % ~ 3.0 % Cl^-
분 해 능	0.001 %
정 확 도	± 3 % F.S.

- 블리딩수는 KS F 4009 부속서 A에 따라 굳지 않은 콘크리트의 윗면에 떠오른 물을 채취하였으며, 분석에 필요한 150 mL ~ 250 mL를 채취




그림 3.37. 각 레미콘 공장에서 채취한 블리딩수.

- 해당 염화물 측정기의 측정 결과는 기존 휴대용 염화물 측정기(이온 전극법), 일본 산 휴대용 염화물 측정기(전위차 적정법), 전위차 적정기(전위차 적정법) 및 질산은 적정법을 이용하여 비교 분석
- 각 기기를 이용하여 측정 된 염소이온 농도를 각 레미콘 규격에 사용된 단위수량을 곱하여 아래와 같이 염화물 함유량을 구하여 비교 분석

$$\text{염화물 함유량}(kg/m^3) = Cl^- \times \frac{1}{100} \times W$$

Cl- : 블리딩수의 염소이온농도(%), W : 단위수량

표 3.41. 시험에 사용된 다양한 원리의 염화물 측정기기

구 분	측정방식	특 징	비 고
신규 염화물측정기 (DY-2504)	전위차 적정법	• 기존 장비에 비해 소요시간이 있음 • 기존 장비에 비해 신뢰성이 높음	
기존 염화물측정기 (DY-2501α)	이온 전극법	• 쉽고 편리함 • 레미콘 현장에서 사용중인 방법 • 방해이온의 영향을 받음	
일본 염화물측정기 (Salmate-100)	전위차 적정법	• 기존 장비에 비해 소요시간이 있음 • 기존 장비에 비해 신뢰성이 높음	
질산은 적정세트	질산은 적정법	• 시간이 소모되고 작업이 번거로움 • 숙련도가 요구됨 • 신뢰성이 높음	
전위차 적정기 (G20S)	전위차 적정법	• 장비가 고가임 • 신뢰성이 높음	

다. 염소이온 농도 및 염화물 함유량 측정결과

- 15개 레미콘 공장에서 채취한 블리딩수를 각 기기를 이용하여 측정한 염소이온 농도 결과는 표 3.42과 표 3.43에 나타낸 바와 같음

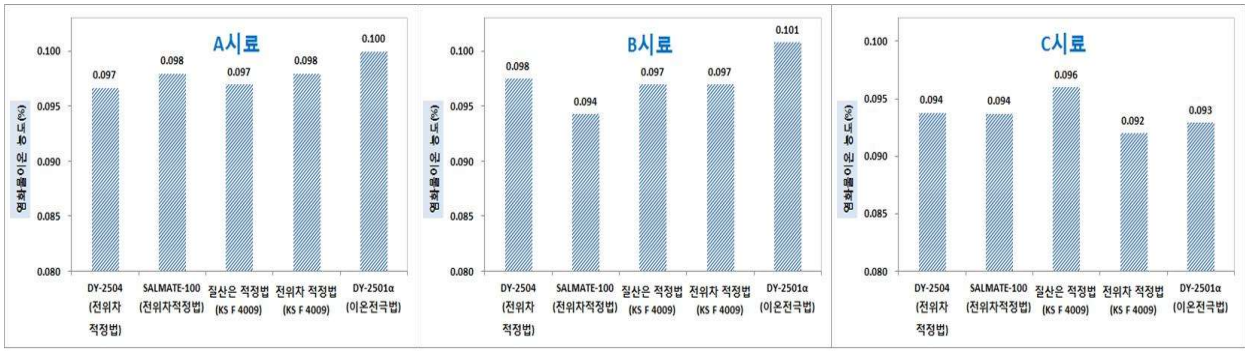
표 3.42. 각 측정기기를 이용한 염소이온 농도(단위 : %)

구분	**DY-2504 (전위차 적정법)**	Salmate-100 (전위차 적정법)	질산은 적정법 (KS F 4009)	G20S (전위차 적정법)	DY-2501α (이온전극법)
A시료	**0.097**	0.098	0.097	0.098	0.100
B시료	**0.098**	0.094	0.097	0.097	0.101
C시료	**0.094**	0.094	0.096	0.092	0.093
D시료	**0.095**	0.097	0.095	0.094	0.100
E시료	**0.096**	0.094	0.096	0.099	0.100
F시료	**0.098**	0.101	0.099	0.098	0.100
G시료	**0.176**	0.180	0.180	0.183	0.409
H시료	**0.156**	0.159	0.152	0.153	0.451
I시료	**0.031**	0.024	0.024	0.024	0.029
J시료	**0.038**	0.037	0.036	0.036	0.037
K시료	**0.039**	0.040	0.036	0.034	0.035
L시료	**0.032**	0.033	0.030	0.033	0.034
M시료	**0.074**	0.074	0.072	0.074	0.064
N시료	**0.025**	0.020	0.020	0.021	0.019
O시료	**0.026**	0.022	0.022	0.022	0.022

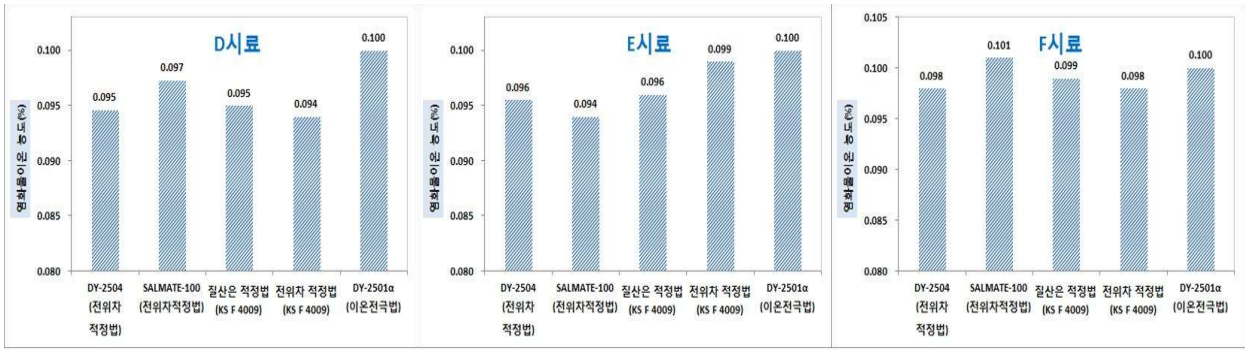
표. 3.43. 신규 염화물 측정기(DY-2504)와 각 측정기와의 염소이온 농도 차(단위 : %)

구분	DY-2504 (전위차 적정법)	Salmate-100 (전위차 적정법)	질산은 적정법 (KS F 4009)	G20S (전위차 적정법)	DY-2501α (이온전극법)
A시료	-	-0.001	0.000	-0.001	-0.003
B시료	-	0.003	0.001	0.001	-0.003
C시료	-	0.000	-0.002	0.002	0.001
D시료	-	-0.003	0.000	0.001	-0.005
E시료	-	0.002	-0.001	-0.004	-0.005
F시료	-	-0.003	-0.001	0.000	-0.002
G시료	-	-0.004	-0.004	-0.007	-0.233
H시료	-	-0.003	0.004	0.003	-0.295
I시료	-	0.007	0.007	0.007	0.001
J시료	-	0.001	0.002	0.002	0.001
K시료	-	0.000	0.003	0.005	0.004
L시료	-	-0.001	0.002	-0.001	-0.001
M시료	-	0.000	0.002	0.000	0.009
N시료	-	0.005	0.005	0.004	0.006
O시료	-	0.004	0.004	0.004	0.004

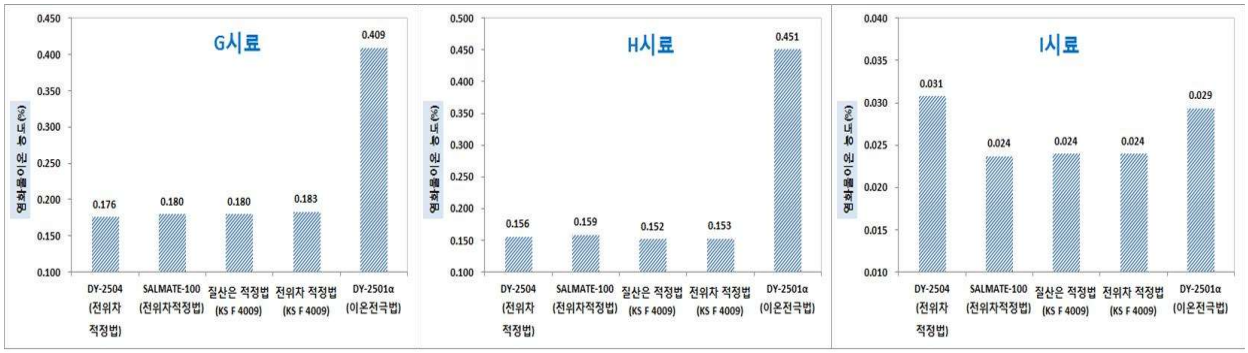
- 전위차 적정방식을 적용한 신규 휴대용 염화물 측정기(DY-2504)로 측정한 염소이온 농도 값의 경우 G시료와 H시료를 제외 한 나머지 시료의 경우 비교 시험기기 들로 측정한 염소이온 농도 값과의 차가 ±0.001 % ~ 0.009 %를 나타내고 있는 것을 확인
- G시료와 H시료의 경우 기존 염화물 측정기(DY-2501α)를 제외한 측정기기들의 염소이온 농도 측정값은 각각 0.176 % ~ 0.183 % 및 0.152 % ~ 0.159 %를 나타내어 큰 차이가 없는 것으로 확인하였으나 기존 염화물 측정기(DY-2501α)는 각각 0.409 % 및 0.451 %를 나타내는 것을 확인
- 일정 농도 이상의 높은 염소이온 값을 나타내는 경우 기존 염화물 측정기는 방해이온이 전극의 전위에 영향을 주어 과대하게 평가하는 것으로 보임
- 이와 반대로 일정 농도 이하에서는 5가지 측정기에서 측정된 염소이온 농도값은 큰 차이가 없는 것을 확인
- 그림 3.38는 각 측정기기에 의해 측정된 각 시료의 염소이온 농도값을 나타내는 것임



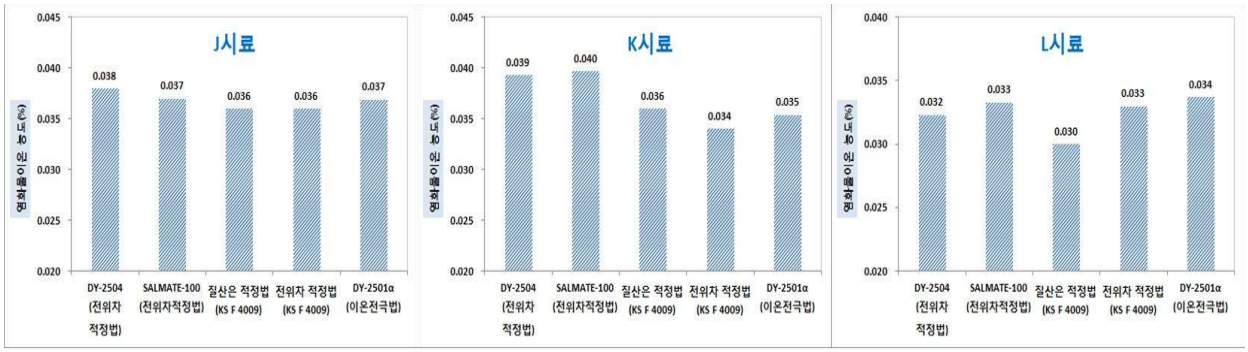
A 시료 B 시료 C 시료



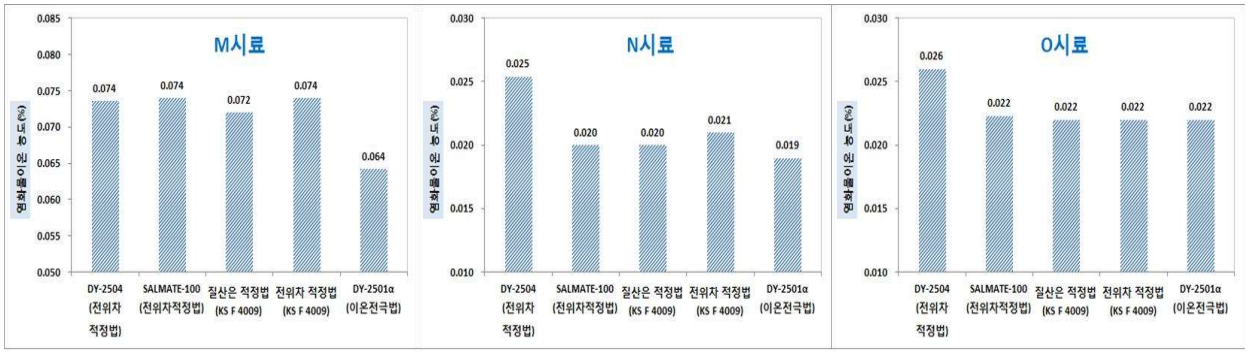
D 시료 E 시료 F 시료



G 시료 H 시료 I 시료



J 시료 K 시료 L 시료



M 시료 N 시료 O 시료

그림 3.38. 각 시료에 대한 염소이온 농도(%).

- 각 기기를 이용하여 측정 된 염소이온 농도를 각 레미콘 규격에 사용된 단위수량(표 3.44 참조)을 곱하여 구한 염화물 함유량은 표 3.45, 표 3.46과 같음
- 염소이온 농도값과 마찬가지로 전위차 적정방식을 적용한 신규 휴대용 염화물 측정기(DY-2504)로 측정한 염화물 함유량의 경우 G시료와 H시료를 제외 한 나머지 시료의 경우 비교 시험기기 들로 측정한 염화물 함유량이 유사한 값을 나타내는 것을 확인
- G시료와 H시료의 경우 기존 염화물 측정기(DY-2501α)를 제외한 측정기기들의 염화물 함유량은 각각 0.300kg/m^3 ~ 0.311 kg/m^3 및 0.258 kg/m^3 ~ 0.270 kg/m^3를 나타내어 큰 차이가 없는 것으로 확인하였으나 기존 염화물 측정기(DY-2501α)는 각각 0.696 kg/m^3 및 0.767 kg/m^3를 나타내어 약 2배 이상 차이가 나는 것을 확인
- H시료의 경우 기존 염화물 측정기(DY-2501α)에서 측정된 염화물 함유량이 0.767 kg/m^3로서 KS F 4009에서 규정한 기준치 0.30 kg/m^3 를 2배 이상 초과하는 결과를 나타내었으나, 나머지 측정기기 들은 기준치 내에 만족하는 것을 확인

표. 3.44. 각 시료의 단위수량(단위 : kg)

구 분	A	B	C	D	E	F	G	H
단위수량	165	159	164	160	160	169	170	170
구 분	I	J	K	L	M	N	O	-
단위수량	157	168	168	162	168	165	166	-

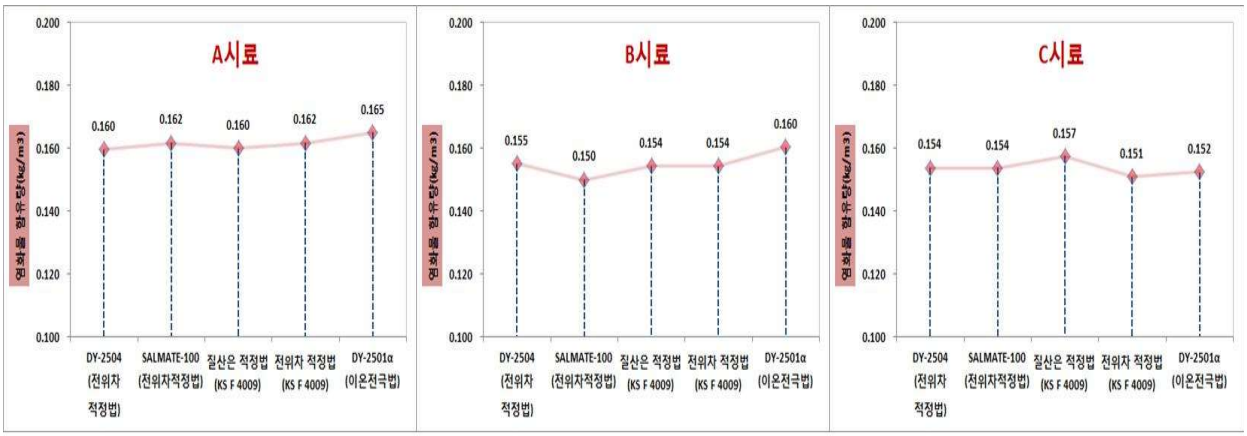
표. 3.45. 각 시료의 염화물 함유량(단위 : kg/m^3)

구분	**DY-2504 (전위차 적정법)**	Salmate-100 (전위차 적정법)	질산은 적정법 (KS F 4009)	G20S (전위차 적정법)	DY-2501 α (이온전극법)
A시료	**0.160**	0.162	0.160	0.162	0.165
B시료	**0.155**	0.150	0.154	0.154	0.160
C시료	**0.154**	0.154	0.157	0.151	0.152
D시료	**0.151**	0.156	0.152	0.150	0.160
E시료	**0.153**	0.150	0.154	0.158	0.160
F시료	**0.166**	0.171	0.167	0.166	0.169
G시료	**0.300**	0.307	0.306	0.311	0.696
H시료	**0.265**	0.270	0.258	0.260	0.767
I시료	**0.048**	0.037	0.038	0.038	0.046
J시료	**0.064**	0.062	0.060	0.060	0.062
K시료	**0.066**	0.067	0.060	0.057	0.059
L시료	**0.052**	0.054	0.049	0.053	0.055
M시료	**0.124**	0.124	0.121	0.124	0.108
N시료	**0.042**	0.033	0.033	0.035	0.031
O시료	**0.043**	0.037	0.037	0.037	0.037

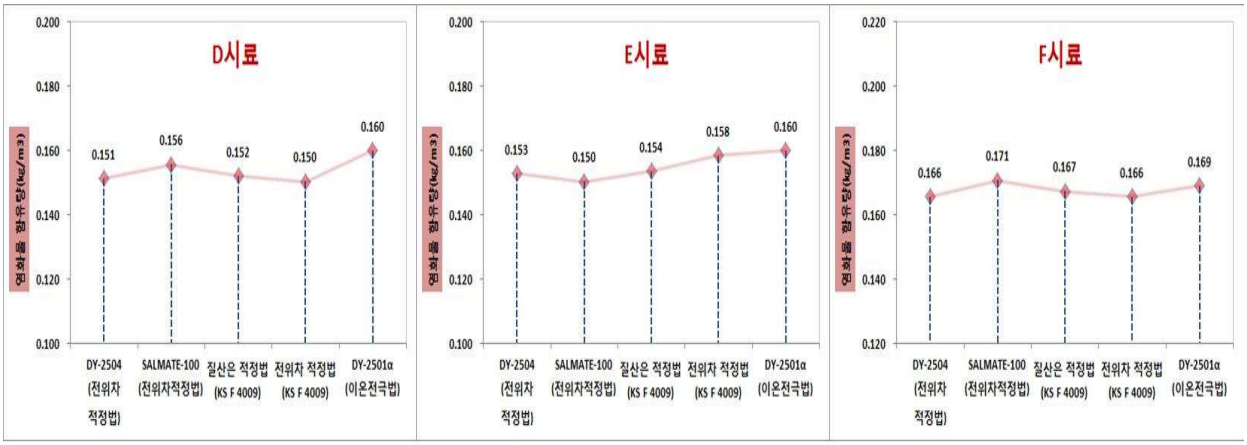
표. 3.46. 신규 염화물 측정기(DY-2504)와 각 측정기와의 염화물 함유량 차(단위 : kg/m^3)

구분	DY-2504 (전위차 적정법)	Salmate-100 (전위차 적정법)	질산은 적정법 (KS F 4009)	G20S (전위차 적정법)	DY-2501 α (이온전극법)
A시료	-	-0.002	0.000	-0.002	-0.005
B시료	-	0.005	0.001	0.001	-0.005
C시료	-	0.000	-0.004	0.003	0.001
D시료	-	-0.004	-0.001	0.001	-0.009
E시료	-	0.002	-0.001	-0.006	-0.007
F시료	-	-0.005	-0.002	0.000	-0.003
G시료	-	-0.007	-0.006	-0.012	-0.396
H시료	-	-0.005	0.007	0.005	-0.502
I시료	-	0.011	0.011	0.011	0.002
J시료	-	0.002	0.003	0.003	0.002
K시료	-	-0.001	0.006	0.009	0.007
L시료	-	-0.002	0.004	-0.001	-0.002
M시료	-	-0.001	0.003	-0.001	0.016
N시료	-	0.009	0.009	0.007	0.011
O시료	-	0.006	0.007	0.007	0.007

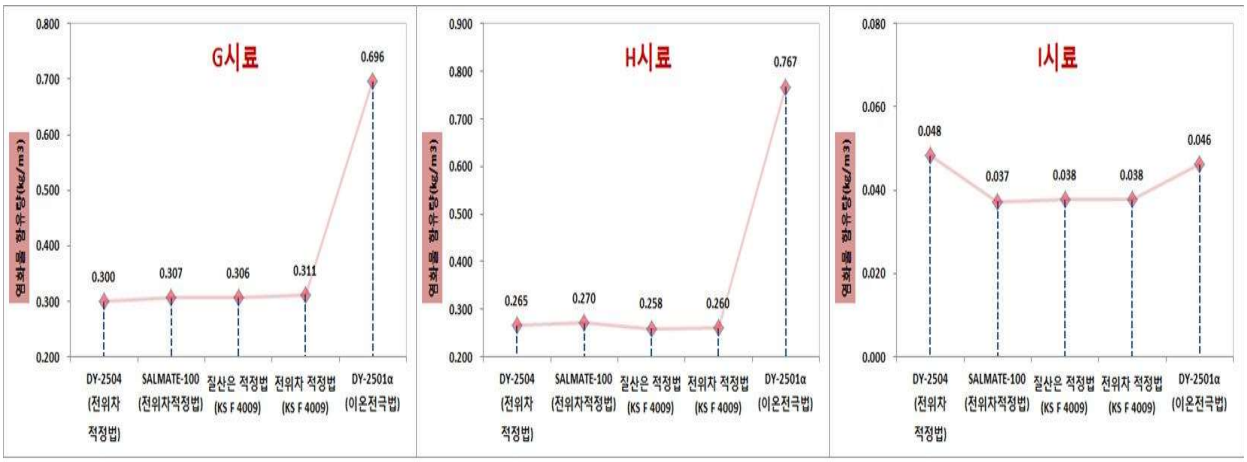
- G시료와 H시료의 경우 신규 휴대용 염화물 측정기(DY-2504)에 비해 기존 염화물 측정기(DY-2501α)의 경우 0.396 kg/m^3 및 0.502 kg/m^3 높은 염화물 함유량을 나타낸 것을 확인
- 이와 반대로 일정 농도 이하에서는 5가지 측정기에서 측정된 염화물 함유량은 큰 차이가 없는 것을 확인
- 그림 3.39는 각 시료의 염화물 함유량을 나타낸 것이며, 그림 3.40은 전체적인 염화물 함유량을 나타낸 것임



A 시료 B 시료 C 시료



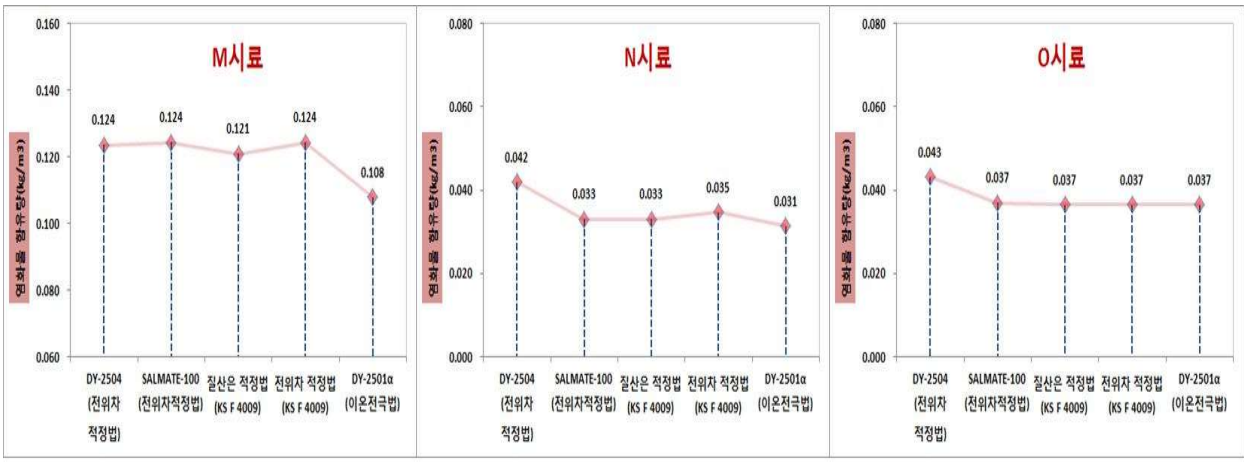
D 시료 E 시료 F 시료



G 시료 H 시료 I 시료



J 시료 K 시료 L 시료



M 시료 N 시료 O 시료

그림 3.39. 각 시료의 염화물 함유량(kg/m^3)

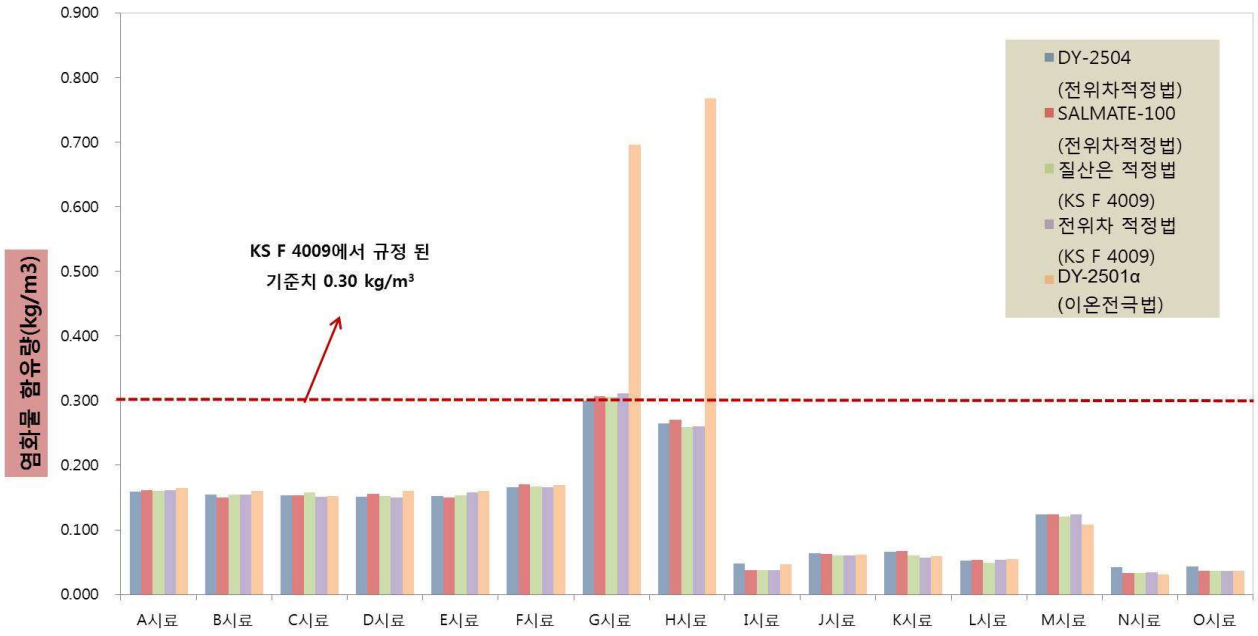


그림 3.40. 염화물 함유량(kg/m^3).

라. 결론

- 전위차 적정방식을 적용한 신규 휴대용 염화물 측정기의 적합성을 평가하기 위하여 15개 레미콘 공장에서 출하 되는 레미콘 블리딩수를 채취하여 염화이온 농도 및 염화물 함유량 평가
- 기존 휴대용 염화물 측정기(이온 전극법), 일본 산 휴대용 염화물 측정기(전위차 적정법), 전위차 적정기(전위차 적정법) 및 질산은 적정법을 이용하여 비교 분석
- 기존 휴대용 염화물 측정기(이온 전극법)의 경우 일정 농도 이상에서 나머지 방법들에서 측정된 결과보다 높은 염화이온 농도결과를 나타내는 것을 확인
- 기존 휴대용 염화물 측정기(이온 전극법)를 제외한 나머지 방법에서 측정한 염화이온 농도 및 염화물 함유량 결과가 전위차 적정방식을 적용한 신규 휴대용 염화물 측정기의 결과가 큰 차이가 없는 것을 확인
- 전위차 적정방식을 적용한 신규 휴대용 염화물 측정기(DY-2504)의 경우 일본 산 휴대용 염화물 측정기(전위차 적정법), 전위차 적정기(전위차 적정법) 및 질산은 적정법과 비교하여 유사한 결과값을 나타내고 있어 현장 적용성에 문제가 없을 것으로 사료됨

제4장 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

제1절 목표 달성도

콘크리트 품질관리 및 노후 건축물 안전 진단을 위한 콘크리트 내 염소이온 함량 측정 시 기능성 시멘트, 혼화제 및 수입 재활용 시멘트 사용 증가 등으로 인해 발생되는 다양한 음이온에 의한 방해작용을 제거하기 위한 방법으로 전극에 일정 산화전류 인가를 통해 생성된 은이온(Ag^+)과 시료에 포함된 염소이온(Cl^-)의 침전반응에 의해 발생된 전기적 신호 변화를 통해 염소이온 함량을 측정하는 전기량 적정 방식의 휴대형 염화이온 측정 장치 국산화 개발

1. 정성적 목표 달성도

세부 연구 목표	세부 달성 내용	산출물	달성도
○ 바탕용액 및 추출액 조성 개발	- 바탕용액 조성 개발 - 산가용성 및 수용성 추출액 조성 개발	특허 출원/등록 시제품	100 %
○ 센서, 센서하우징 등을 포함하는 센서부 개발	- 센서 전극 특성 연구 - 센서 하우징 설계 및 제작	특허 출원/등록 시제품	100 %
○ 측정기, 측정기 하우징 등을 포함하는 측정부 개발	- 전기량 적정 방식 회로 설계 - PCB 설계 및 제작 - 측정부 하우징 설계 및 제작	특허 출원/등록 시제품	100 %
○ 연산/제어 알고리즘 개발	- 산화전류 변화에 따른 측정전압 변화를 이용한 제어 및 연산 알고리즘 개발 - 시료 내 염화이온 함량에 따른 단계별 산화전류 인가 변화 제어 알고리즘 개발 - 산화 전류 제어를 통한 측정 시간 변화 알고리즘 설계	특허 출원/등록 시제품	100 %
○ 염화물 측정기 제품화 연구	- 바탕용액 제품화 - 현장 사용에 따른 사용자 편이성을 고려한 측정기 Case 설계 - 현장 사용에 따른 굳지 않은 콘크리트(레미콘) 블리딩수 추출 장치 개발 - 전기량 적정 방식 휴대형 염화물 측정기 제품화	특허 출원/등록 시제품 시험성적서	100 %
○ 현장적용시험	- 현장적용시험을 위한 실제 시료를 이용한 성능 평가 - 쌍용양회공업(주) 기술연구소 현장 적용시험 - (주)동양/건재부문 기술연구소 현장 적용시험 - 한국콘크리트시험원 현장적용시험	시제품 현장적용시험 보고서	100 %

2. 정량적 목표 달성도

- 계획

구분	핵심성과 (level1)		단위성과 (level2)		최종 성과점검기준						양적성과목표
					질적 성과지표		목표치	측정 방법	검증 방법	가중치	
총괄	A	콘크리트 염화물 측정 시스템	A-1	적정 방식 휴대형 콘크리트 염화물 측정기 시제품 제작	①	측정범위	0.001 % ~ 3.0 %	시험 규격	시험 성적	5	특허: 출원 3건 등록 1건 시제품: 1건 시험성적서:1건
					②	정확도	± 3 % F.S. 이내	시험 규격	시험 성적	5	
					③	분해능	0.001	시험 규격	시험 성적	5	
					④	재현성	C.V ± 3 % 이내	시험 규격	시험 성적	5	
계										20	특허: 출원 3건 등록 1건 시제품: 1건 시험성적서:1건

- 결과

구분	핵심성과 (level1)		단위성과 (level2)		최종 성과점검기준						양적성과목표
					질적 성과지표		목표치	측정 방법	검증 방법	가중치	
총괄	A	콘크리트 염화물 측정기	A-1	적정 방식 휴대형 콘크리트 염화물 측정기 시제품 제작	①	측정범위	0.001 % ~ 3.0 %	시험 규격	시험 성적	5	특허: 출원 3건 등록 2건 시제품: 2건 시험성적서:1건 현장시험 보고서 :1건
					②	정확도	± 3 % F.S. 이내	시험 규격	시험 성적	5	
					③	분해능	0.001	시험 규격	시험 성적	5	
					④	재현성	C.V ± 3 % 이내	시험 규격	시험 성적	5	
계										20	특허: 출원 3건 등록 2건 시제품: 2건 시험성적서:1건 현장시험 보고서 :1건

제2절 관련 분야 기여도

1. 개발 기술의 주요 성능 지표

주요성능지표	단위	세계최고수준 (보유국/보유기업)	연구개발 전 국내수준	개발제품 수준
1. 측정범위	%	0.001 ~ 3.000 (일본/Ashihi Life Science)	0.001~1.500	0.001 ~ 3.000
2. 정확도	%	± 4 (측정치) (일본/Ashihi Life Science)	± 10	0.2
3. 분해능		0.001 (일본/Ashihi Life Science)	0.001	0.0001
4. 재현성	%	C.V ± 3 (일본/Ashihi Life Science)	± 10	0.2

2. 개발 기술의 우수성

콘크리트에 포함된 염화이온을 정량하는 방법으로는 1) Mohr법, 수은 적정법 등과 같은 고전적인 침전 적정 방법, 2) 염화이온과 금속염과의 반응에 따라 생성되는 금속 착이온의 특정한 흡수 파장 영역에서의 흡광도를 측정하여 염화이온을 정량하는 티오시안산 제2수은법, 크롬산은법 등과 같은 분광학적 방법, 3) 염화이온 선택성 전극을 사용한 전위차법, 일정 전류 전해에 의해 시약을 전해적으로 발생시켜 적정에 필요한 전기량에서 정량 분석을 하는 전기량 적정법 등 전화학적 방법이 있다.

현재, 콘크리트 내 염소이온 농도를 측정하기 위한 방법으로 시료의 전처리, 현장측정이 가능한 장비 휴대성 등을 고려한 염소이온선택성 전극을 이용한 전위차법 염소이온 측정기가 가장 널리 이용되고 있었다.

그러나, 기능성 시멘트, 혼화제 및 수입 재활용 시멘트 사용 증가로 염소이온선택성 전극을 이용한 염소이온 측정 시 방해작용을 일으키는 NO_3-, SCN^-, SO_4^{2-}, Br^- 등의 다양한 음이온의 종류와 함량 증가에 따른 수치 이상이 간헐적으로 발생되어 품질관리에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

이러한 특정 음이온에 의한 방해 작용을 최소화하기 위한 방법으로 일정 전압/전류 인가를 통해 생성된 양이온과 염소이온의 침전을 통해 염소이온 함량을 측정하는 전기량 적정 방식의 제품화 연구가 진행되고 있다.

전기량법의 경우 염화이온 선택성 전극을 사용한 전위차법 염화이온 측정 장치에 비해 시료 내 미량 포함된 SCN^-, SO_4^{2-}, Br^-, I^- 등의 이온종들에 의한 방해 작용이 적으며, 발생 전류의 크기를 변화만으로 고농도에서 극저농도까지 넓은 범위에서 분석이 가능한 장점을 가지고 있다.

3. 기술의 독창성

은이온이나 수은이온을 이용한 금속 침전에 의한 적정법은 최종적으로 지시약의 변색에 의해 염화이온의 양을 측정하는 방법으로 현장 현시 적용에 제한적이며, 염화이온과 금속염과의 반응에 따라 생성되는 금속 착이온의 특정한 흡수 파장 영역에서의 흡광도를 측정하여 염화이온을 정량하는 분광학적 방법은 시료의 탁도 등에 영향을 받기 때문에 시료의 전처리 단계가 필요하며, 분석 장치가 복잡하여 현장에서 측정하기 위한 소형화가 어렵다는 단점이 있어 현장에서 사용하기에는 부적절한 방법이다.

반면, 액체 시료 내 존재하는 분석 물질과의 전기 화학적인 반응에 의한 전기적 변화를 측정함으로써 분석 물질의 정량이 가능한 전기화학적 방법은 분석 물질에 대한 선택성이 우수하고 감응시간이 수초 이내로 짧을 뿐 만 아니라 대량분석이 용이하며, 분광학적 분석방법과는 달리 시료의 탁도에 영향을 받지 않기 때문에 시료의 전처리 단계가 필요 없어 비교적 간단하게 측정 장치를 구현할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

전기화학적 염화이온 검출 방법에는 염화이온선택성 전극을 이용하여 염화이온 농도에 따른 전위 변화를 측정하는 전위차법, 일정 전압/전류 전해에 의해 시약을 전해적으로 발생시켜 적정에 필요한 전기량에서 정량 분석을 하는 전기량법 (coulometry) 등이 이용되고 있다.

염화이온선택성 전극을 사용한 전위차법의 경우 염화이온의 농도에 따른 막 표면의 전위차 변화를 이용하여 염화이온을 정량하는 방법으로 시료 중 이온 크기, 전기음성도 등이 유사한 CN^-, SCN^-, SO_4^{2-}, NO_2^-, Br^-, I^- 등의 음이온이 포함될 경우 방해작용에 의해 염화이온 함량이 증가하는 단점을 나타낸다.

반면, 본 과제를 통하여 개발한 전기량 적정 방식의 염화이온 측정 시스템의 경우 은(Ag) 재질의 산화 전극에 일정 전압/전류를 인가하게 되면 다음과 같은 반응에 의해 Ag^+ 이온이 생성되고 생성된 Ag^+ 이온이 시료 내의 Cl^- 이온과 반응하여 AgCl 침전이 생성되며, AgCl 침전은 Cl^- 이온이 모두 소진될 때까지 생성된다.

$$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

반응이 완결되어 종말점에 도달할 때까지 사용되는 전기량은 전류의 크기와 반응이 종결될 때까지 소요된 시간으로부터 계산할 수 있으며, 이러한 전기량으로 시료 내 염화이온 함량을 정량할 수 있다.

시료 내 CN^-, SCN^-, SO_4^{2-}, NO_2^-, Br^-, I^- 등의 방해이온이 포함될 경우에도 Ag^+ 이온과 침전을 형상하지 않는 음이온의 경우에는 방해작용을 받지 않기 때문에 전위차법에 비해 정확하게 콘크리트 내 염화이온 함량을 측정할 수 있으며, 발생 전류의 크기를 변화만으로 고농도에서 극저농도까지 넓은 범위에서 분석이 가능한 장점을 가지고 있다.

제5장 연구개발성과의 활용계획

제1절 연구개발성과의 활용방안

1. 기술에 따른 활용 방안
   - 전기량 적정법을 이용한 콘크리트 염화물 측정 기술의 개발을 통하여 측정 과정이 간단하고, 휴대가 용이하여 현장 측정이 가능하며, 숙련도에 관계없이 사용할 수 있어 향후 국내 건축물의 품질 및 내구성 향상에 기여
   - 센서 및 측정기 제조기술 확립 및 부품의 국산화로 인한 생산성 향상 및 수입 대체로 인한 원가 절감
   - 콘크리트 구조물 안전진단 시 기초 자료로의 활용 및 추후 염화이온 침투시험 등의 다양한 안전진단 검사 시 기초 자료 혹은 추정 자료로 사용 가능 여부 검토

2. 개발 제품의 적용 가능 산업 분야
   - 연간 7조원 규모의 레미콘 생산업체의 품질 관리
   - 시멘트, 골재, 혼화제 등 레미콘 생산 재료의 품질 관리
   - 도로, 교량, 건축물, 해양플랜트, 조력발전, 항만, 발전소, 공장, 플랜트 안전진단 등 콘크리트 구조물이 사용되는 주요 사회 기반 시설의 안전 관리
   - 2차 콘크리트를 이용한 제품 (파일, 흄관 등) 생산 공장의 사후 품질 관리
   - 건설 공사 감리단 및 안전진단 관련 업체
   - 건설 관련 각급 연구소 및 대학
   - 간척지 개발 및 에 따른 토양의 염화물 측정

제2절 연구개발성과의 파급효과

1. 과학기술적 측면
   - 콘크리트 품질관리, 콘크리트 건축물의 안전진단 등의 연구에 필요한 기초적인 데이터를 보다 쉽고 편하게 제공할 수 있으며 개발완료 한 기반 기술을 응용하여 다양한 건축물 안전 진단 시험장비 등의 개발이 가능할 것으로 기대
   - 토목, 건축 등 기반산업에 기초적인 장비의 개발과 보급을 통해 이를 이용하는 주요 산업의 경쟁력을 근간을 제공

2. 사회 · 경제적 측면
   - 전량 수입에 의존하던 콘크리트 염화물 측정 시스템을 국산화하여 고가의 수입 장비를 국산 장비로 대체를 통한 외화 절감 효과
   - 제품 수출에 의한 외화 획득에 기여하여 국제 경쟁력 확보
   - 향후 본 과제를 통하여 개발된 제품 기술은 외국제품에 의해 완전히 점유된 국내 수요 시장을 국내 개발 제품으로 전환하는 계기가 될 것이며, 국내 기업의 국제 경쟁력을

확보하는 국가의 기반 분석기술을 확립

3. 정책적 측면
- 콘크리트 염화물 측정 시스템 개발을 통해 콘크리트 품질 관리 강화 및 노후 건축물 안전진단 강화 등 정부의 건축물 안전진단 강화 정책에 기여
- 도로, 교량, 건축물, 해양플랜트, 조력발전, 항만, 부두구조물, 원자력발전 등 콘크리트 구조물이 사용되는 주요 사회기반시설에 적용하여 체계적 유지관리에 공헌함으로써 염화물에 의한 부식으로 인한 피해를 미연에 방지할 수 있으며 선진화된 유지관리 기반기술을 개발하고 선점함으로써 콘크리트구조물 부식관련 분야의 기술적 국가경쟁력 향상에 기여할 수 있다.

제3절 연구개발성과의 사업화 계획

1. 국내외 시장 규모 및 전망

가. 국내시장 규모
- 레미콘 공장 : 937(2014년 기준) 한국레미콘공업협동조합연합회 자료
- 건설 업체 : 11,304(2014년 기준) 국토교통부 자료
- 건축 공학계열 대학 : 97(2014년 기준)
- 기업 연구소 : 95 (2014년 기준) 통계청/국토교통부 통계자료
- 건설현장 등록 건수 : 73,434(2013년 기준) 통계청/국토교통부 통계자료
- 지방자체단체 건축물 안전진단 부서 : 200
- 흄관, 파일 2차 제품제조업체 : 1,500
- 시장규모 추정 : 20,000여대 (사용처의 25 %) x 3,400천원/대 = 680억원

나. 세계시장 규모

구 분	현재의 시장규모 (2017년)	예상 시장규모(2020년)
세계 시장규모	6,800억원	약 7,400억원
국내 시장규모	680억원	약 740억원
산출 근거	- 상기 국내시장 상세내용(근거자료) - 세계시장 규모 : 국내 시장의 10배 추정 - 예상 시장규모는 연성장율 3 % 증가 기준 작성	

다. 시장 전망
- 국내의 경우 국산 제품은 없는 실정이며, 일본 수입 제품인 Ashahi Life Science의 SALMATE-100가 판매되고 있으나, 장비 및 사용되는 바탕용액, 전극 등 소모품 또한 고가로 필수 장비임에도 불구하고 제한적으로 사용되고 있는 실정
- 본 사업을 통해 개발된 염화물 측정기 DY-2504의 경우 국산화를 통한 원가절감으로

(사)한국물가정보에 원가산정 의뢰 결과 - 3,146,000원 - 를 바탕으로 수입 제품 SALMATE-100의 국내 판매가격(500만원 ~ 600만원)의 60 % 정도인 340만원으로 책정하고, 바탕용액, 전극 등 소모품 가격을 낮춰 가격 경쟁력 확보

- 정기적 무상 점검, 전담 제품상담 전문 인력 배치, 전담 A/S팀 운영 등 철저한 사후 관리로 차별화된 마케팅 전략 수립
- 콘크리트의 품질강화가 강화되고 있는 상황이며 한국뿐만 아니라 동남아, 세계적으로 고층화 시대에 건물 수명 연장을 위하여 의무 사용 표준 측정 장비로 사용이 확대되어 있어 시장진입, 판매 활성화가 용이할 것으로 예측하고 있으며, 수출도 활성화될 것으로 판단

2. 생산 계획

가. 개발 제품의 생산 특성

(1) 핵심원재료 리스트

번호	명 칭	제품형태	처리공정	조달동향
1	센서 전극부 및 하우징	반제품	외주가공	가격 변동성 낮고 조달 용이
2	측정부 하우징	반제품	외주가공	가격 변동성 낮고 조달 용이
3	측정 시스템 case	반제품	외주가공	가격 변동성 낮고 조달 용이
4	전자부품/PCB	완제품	조립	가격 변동성 낮고 조달 용이
5	바탕용액 제조 화학약품	완제품	혼합제조	가격 변동성 낮고 조달 용이
6	추출액 제조 화학약품	완제품	혼합제조	가격 변동성 낮고 조달 용이

(2) 월간 생산 규모 산출

생산 규모 산출					
구분	설비	수량	효율	비고	월간생산규모
조립Line	조립 테이블	1식	85 %	4대/일 * 0.85 * 20일/월	80대/월
검사Line	Test Bed/Analyzer	1식	85 %	2대/시간 * 0.85 * 20일/월	
포장Line	포장 테이블	1식	85 %	4대/시간 * 0.85 * 20일/월	
- 하루 생산능력 = 4대/일 - 일간 조업시간 8시간 - 월간 조업일수 20일 - 월간 생산능력(대/인) = 조립 * 검사 * 포장 = 80대					

- 부품과 반제품은 가격 변동이 큰 품목들이 아니며 기존의 제품 생산과 관련되어 있어서 조달이나 가격변동에 크게 영향을 받지 않아 충분히 예상가능
- 현재 생산 가능 규모가 월간 80대 정도로 기존의 생산라인을 사용한다고 해도 충분히 운영 가능하고, 수출과 같은 변수로 인한 생산량이 확대를 제외하면 기존의 인원으로 생산 가능하며, 생산량에 따라 2명 정도의 추가인력이 필요한 정도
- 반제품 외주 제작 위주로 기존 건설용 계측기기 및 수질환경 계측기기 생산 시설이나 소규모 생산설비로 제작 가능

3. 판매 및 마케팅 계획

가. 제품경쟁력 비교

- 일본의 경우 전기량 적정 기술을 적용한 제품(Ashahi Life Science의 SALMATE-100 등)이 출시
- 국내에 수입되는 SALMATE-100의 경우 장비 및 사용되는 바탕용액, 전극 등 소모품 또한 고가로 필수 장비임에도 불구하고 제한적으로 사용되고 있는 실정
- 일본 수입 제품 SALMATE-100의 경화 콘크리트 내 염화물 측정에 필요한 추출액을 제공하지 않는 반면 최종 제품의 경우 추출액을 제공하여 기술적 우위
- 본 사업을 통해 개발된 염화물 측정기 DY-2504의 경우 국산화를 통한 원가절감으로 (사)한국물가정보에 원가산정 의뢰 결과 - 3,146,000원 - 를 바탕으로 수입 제품 SALMATE-100의 국내 판매가격(500만원 ~ 600만원)의 60 % 정도인 340만원으로 책정하고, 바탕용액, 전극 등 소모품 가격을 낮춰 가격 경쟁력 확보
- 정기적 무상 점검, 전담 제품상담 전문 인력 배치, 전담 A/S팀 운영 등 철저한 사후 관리로 차별화된 마케팅 전략 수립

항목	DY-2504	SALMATE-100
1. 측정방식	전기량 적정 방식	전기량 적정 방식
2. 추출액	산가용성 추출액 수용성 추출액	-
3. 측정범위	0.001 % ~ 3.000 %	0.001 % ~ 3.000 %
4. 정확도	± 3 % F.S. 이내	± 4 %(측정치)
5. 분해능	0.001	0.001
6. 재현성	C.V ± 3 % 이내	C.V ± 3 %
7. 사용온도	0 ℃ ~ 40 ℃	0 ℃ ~ 40 ℃

나. 제품 판매 계획

구분		(2018년) 개발 종료 후 1년	(2019년) 개발 종료 후 2년	(2020년) 개발 종료 후 3년
국내	시장점유율(%)	3	3	7
	판매량(단위: 대)	150	300	700
	판매 단가(천원)	3,000	3,000	3,000
	국내 매출액(백만원)	450	900	2,100
해외	시장점유율(%)	0.15	0.03	0.1
	판매량(단위: 대)	15	30	70
	판매 단가(달러)	2,000	2,000	2,000
	해외 매출액(백만달러)	0.03	0.06	0.14
당사 생산 능력		1,000	1,000	2,000

다. 마케팅 전략

(1) 개발 종료 후 1년차(2018년)

- 기존 건설용 계측기기 판매 대리점 및 공급업체가 확보되어 있어 기존 판매망을 적극 활용하여 제품 홍보 및 영업 계획
- 개발 제품의 판매가격 산정을 위해 (사)한국물가정보에 원가산정을 의뢰한 결과 - 3,146,000원 - 를 바탕으로 일본 수입 제품 SALMATE-100의 국내 판매가격(500만원 ~ 600만원)의 60 % 정도인 340만원으로 책정하여 가격 경쟁력을 확보
- 정기적 무상 점검, 전담 제품상담 전문 인력 배치, 전담 A/S팀 운영 등 철저한 사후 관리로 차별화된 마케팅 전략 수립
- 신기술(NET), 신제품(NEP) 인증 등 제품 신뢰성 증진

(2) 개발 종료 후 2년차(2019년)

- 건설, 안전진단 관련 연구소, 전문가를 대상으로 평가용 기기 보급 및 국내 기관의 사용을 통해 얻어지는 실제 필드의 데이터를 이용하여 시스템의 하드웨어 및 소프트웨어 보완
- 수출에 따른 현지 정부 기관의 인허가 등 요구사항 파악 등 적지 않은 시간이 소요됨에 따라 1년 정도 바이어와의 협상 및 제품 평가 등을 통한 신뢰 확보
- 유럽 및 주요 국가에 수출하기 위한 조건 (인증)에 대한 정보를 수집하고, 인증을 취득하기 위한 활동 시작

(3) 개발 종료 후 3년차(2020년)

- 국내 판매 증가 및 수출 대비 생산 설비 보강과 함께 해외 진출을 시도하여 미국과, 유럽, 일본 등 선진국 진출
- 국내 기관의 사용을 통해 얻어지는 실제 필드의 데이터를 이용한 제품 업그레이드

(4) 개발 종료 후 4년차 (2021년) 이후

- 2차 버전 출시를 통한 국내 판매망 점검
- 해외 판매망 다변화 및 주요 지점 거점 마련을 통한 수출 증대

제6장 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

제1절 관련 논문

1. D. M. Coulson, and L. A. Cavanagh, "Automatic chloride analyzer", Anal. Chem., 32, 1245-1247, 1960.

is the change in efficiency that results when an ion changes its charge within the membrane as a result of hydrolysis or dissociation. For example, some cations will hydrolyze if passed from an acidic medium to a neutral or alkaline one; anions such as dihydrogen EDTA can pick up or lose protons.

Diffusion. In extreme cases, such as one in which 1.0*M* sodium hydroxide was used in the membrane cell, diffusion of cations and anions through the membrane was suggested as a supplementary process to interdiffusion. However, interdiffusion appears to be the factor that will be encountered most frequently and will set the lower limit on sample size and current. Interdiffusion can be reduced by lowering the concentration of electrolyte on the outside of the membrane and by the use of large counter ions in the supporting electrolyte. Large ions can introduce association effects, but the magnitudes of such effects should be small because of limited penetration of the membrane by the ion.

Interdiffusion can also be controlled in analyses of small amounts by using smaller membrane areas. Under ideal conditions, the minimum current density was about 0.2 ma. per sq. cm., so that a membrane of 0.1 sq. cm. would permit the use of currents down to 0.1 ma.

Polarization. The upper limit on current density is polarization of the membrane due to depletion of reagent ions at the inner surface of the membrane (*8*). Polarization can be decreased by stirring the solution in the membrane cell and by increasing both the membrane area and reagent ion concentration in the cell.

The use of high currents may, however, generate in the membrane cell significant concentrations of ions of the same charge as the reagent ion. For example, if a substantial concentration of hydroxide were produced during a titration with chloride, it could be transported through the membrane and would thereby decrease the observed efficiency for chloride. To minimize that effect, a substantial volume of moderately concentrated reagent ion should be used and frequently replaced with new solution. Alternatively, solutions containing acid or an easily reducible ion can be used in studies of anion transport, and basic solutions or oxidizable electrodes for cation transport. If such alternatives are impractical, the electrode can be isolated from the solution in the membrane cell by a fritted disk.

CONCLUSIONS

Passage of ions through selective membranes enlarges the number of reagents available for coulometric titrations. In some cases, it also provides a convenient means for accomplishing the same goal as external generation of reagents without causing significant changes in the volume of the titrated solution. Although the current efficiency is not 100.0%, it is usually reproducible to better than 2% under any set of controlled conditions. It appears, therefore, that this technique should be useful in continuous analyses of process streams.

In the future, the availability of more selective membranes should lead to better precision and higher current efficiencies. Homogeneous membranes of higher cross linking and lower capacity should be of particular interest. Studies of other solvent systems should also be useful.

LITERATURE CITED

(1) Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N. R., Williams, A. A., *J. Chem. Soc.* **1958**, 264.
(2) Boyd, G. E., Soldano, B. A., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6091, 6099 (1954).
(3) Feldberg, S. W., Bricker, C. E., ANAL. CHEM. **31**, 1852 (1959).
(4) Fieser, L. F., "Experiments in Organic Chemistry," 2nd ed., Heath, Boston, 1941.
(5) Gregor, H. P., Belle, J., Marcus, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2713 (1955); **76**, 1984 (1954).
(6) Gregor, H. P., Nobel, D., Gottlieb, M. H., *J. Phys. Chem.* **59**, 510 (1955).
(7) Heymann, E., O'Donnell, I. J., *J. Colloid Sci.* **4**, 405 (1959).
(8) Kressman, T. R. E., Tye, F. L., *Discussions Faraday Soc.* **21**, 150 (1956).
(9) Reilley, C. N., Adams, R. N., Furman, N. H., ANAL. CHEM. **24**, 1044 (1952).
(10) Reilley, C. N., Porterfield, W. W., *Ibid.*, **28**, 443 (1956).
(11) Reilley, C. N., Schmid, R. W., *Ibid.*, **30**, 947 (1958).
(12) Reilley, C. N., Schmid, R. W., Lamson, D. W., *Ibid.*, **30**, 953 (1958).
(13) Robinson, R. A., Stokes, R. H., "Electrolyte Solutions," Butterworths, London, 1955.
(14) Scatchard, G., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2883 (1953).
(15) Sidgwick, N. V., "The Chemical Elements and Their Compounds," Vol. I, University Press, Oxford, 1950.
(16) Wetstone, D. M., Gregor, H. P., *J. Phys. Chem.* **61**, 151 (1957).

RECEIVED for review April 12, 1960. Accepted June 22, 1960. Division of Analytical Chemistry, 135th Meeting, ACS, Boston, Mass., April 1959. Taken in part from the doctoral thesis of R. B. Hanselman at the Massachusetts Institute of Technology, May 1959. Work supported in part by the U. S. Atomic Energy Commission under Contract AT(30-1)-905.

Automatic Chloride Analyzer

DALE M. COULSON and LEONARD A. CAVANAGH

Department of Chemistry, Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif.

▶ An automatic coulometric titration method has been developed for the determination of chloride in combustible samples. The method is rapid, requires less sample, and is more accurate than methods currently used.

THE MOST commonly used method of determining chloride, bromide, or iodide in organic materials involves the combustion of the organic material in a microcombustion furnace followed by a separate amperometric titration with silver nitrate. To improve the speed and accuracy of this type of analysis, a completely automatic method of combustion and titration has been developed. The titration method employs a variable voltage and variable current coulometer suitable for the continuous monitoring of the chloride content of a gas stream. The titration cell is connected directly to the combustion apparatus and the titration is performed automatically during the combustion period. Previously reported coulometric circuits (*1*, *2*) utilize a constant current source and the integral of constant current multiplied by variable time is recorded. In this newly developed system, the current multiplied by the time is integrated and recorded. However, the current is varied as needed to maintain a constant level of silver ions in the titration cell during the titration.

APPARATUS

Titration Cell. A coulometric titration cell has been developed that is suitable for the titration of 0.1 to 1000 μg. of chloride with internally generated silver ion. Figure 1 is a perspective view of the cell. Figure 2 consists of cross-sectional views of the cell taken

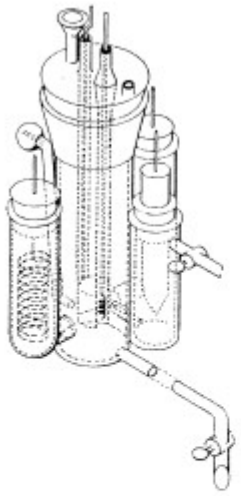


Figure 1. Titration cell

Perspective view

at 90° angles from each other. The cell components are listed on the figures. The solution level should be from 0.5 to 1 cm. above the top of the metal electrodes. A small magnetic stirring bar is placed in the cell and operated at 800 to 1500 r.p.m. The total electrolyte capacity of the central chamber of the cell is 15 to 20 cc. The metal anode in the central chamber consists of platinum on which a coating of silver has been deposited. The platinum may be in the form of a metal sheet or deposited as a surface film on a glass support member. The titration cell contains four electrodes. The silver ion concentration is sensed by a pair of sensor electrodes consisting of a silver microelectrode and a suitable reference electrode, such as a calomel electrode. The generator electrode pair consists of dual platinum cathodes in diametrically opposed side arms with the silver-plated anode in the central chamber. Silver ions generated at the anode are used as the titrant.

Coulometer. The coulometer employs a servo-operated voltage source driven by a high-gain, null-balance, Brown amplifier. A block diagram is shown in Figure 3. The input signal from the sensor electrode is the difference in the half-cell potentials of the sensor and reference electrodes. A bias voltage is provided to oppose this potential such that zero potential will appear across the input terminals of the null balance amplifier. The output of the servo-operated voltage is applied to the generator electrodes. A recorder monitoring the *IR* drop which appears across a precise resistor in series with the generator electrode circuit gives a graphic indication of the current required for the titration. The total charge (coulombs) used during the titration may be calculated from the total area under the current-time curve recorded on the chart.

In this continuously balancing system, the silver ion is generated only in the quantity needed to maintain the electrolyte at a previously selected silver ion concentration. The silver ion concentration in the electrolyte may be varied by changing the bias voltage. This arrangement makes possible the selection of the optimum concentration of silver ions in the solution so that the potential of the silver sensor electrode changes most rapidly for small changes in the amount of silver or chloride in the solution.

The most sensitive condition for the silver electrode occurs where the silver ion concentration is exactly equal to the chloride ion concentration. For water this occurs at 10^{-6} mole per liter and for glacial acetic acid at less than 10^{-7} mole per liter.

The reference electrode of the sensor electrode pair may be a saturated calomel electrode with a potential of −0.246 volt. Thus, −0.504 + 0.246 = −0.258 volt would be the potential of the cell formed by the silver electrode and the saturated calomel electrode. The bias potential would be exactly equal and opposite to this cell potential. This cell potential was calculated for pure aqueous solutions. For nonaqueous solutions, such as acetic acid, the theoretical cell potential would be somewhat different than that for an aqueous solution. In practice any bias value within about 60 mv. of the theoretical value is satisfactory. (Both the coulometer and titration cell developed in this research are available commercially from the Dohrmann Instruments Co., Palo Alto, Calif.)

Integrator. An integrator was used to measure the titration current more accurately than would be possible by measuring peak areas on recorder charts. The integrator was an electromechanical device utilizing a Librascope (Model 879258-1) ball and disk integrator driven by synchronous motors. A servo-driven voltage source served as a continuous automatic potentiometer opposing the potential drop appearing across a precision resistor in the generator circuit of the coulometer.

The total silver ion generated during a titration is directly proportional to the halide ion present in the sample. If the generator current is integrated as a function of time, the integral is directly proportional to the total quantity of halide ion present.

A Brown amplifier and servo-motor were used as the null detector to sense an unbalance and adjust the magnitude of the opposing voltage so that it could be maintained exactly equal to the potential appearing across the series resistor in the generating circuit. The rotary motion of the balancing potentiometer was translated into lateral

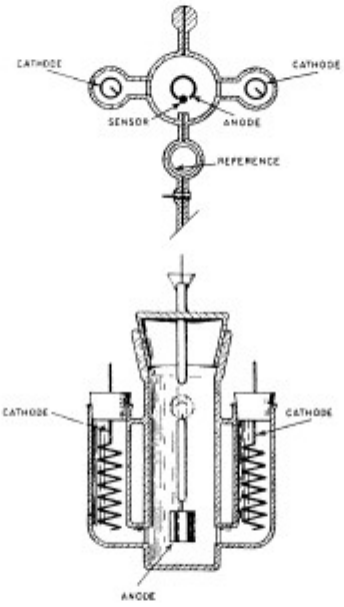


Figure 2. Titration cell

Cross-sectional views

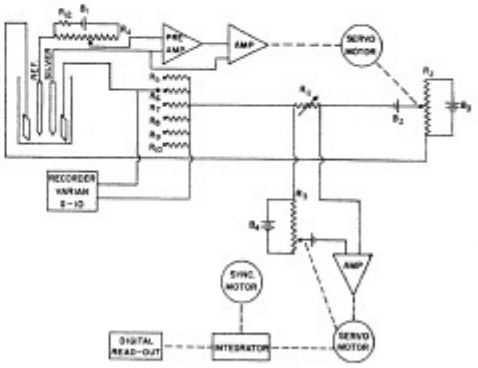


Figure 3. Coulometer system ▶

motion by a precision screw for use as the input to the ball and disk integrator. The time function was supplied by a synchronous motor. The output of the integrator was displayed on a high speed Veeder-Root G51-28 counter. This counter gives a digital read-out directly proportional to the quantity of silver ion generated during a titration.

EXPERIMENTAL RESULTS

A series of titrations was run using National Bureau of Standards 2-chlorobenzoic acid sample number 144. This compound theoretically contains 22.65% chlorine. The sample size used in these experiments ranged from 0.5 to 1 mg., weighed in a platinum combustion boat on an Ainsworth microbalance. The oxygen flow rate was 30 cc. per minute and the furnace temperature was 800° C. The combustion was carried out automatically in approximately 10 minutes. An E. H. Sargent (Model S-21580) automatic combustion apparatus was used to burn the samples. The titration cell was attached to the end of the combustion tube by a ball and socket connection. Fifteen per cent water in glacial acetic acid was used as an electrolyte in the titration cell. The weighed sample was placed in the combustion tube and the sample was burned in oxygen automatically. The eluted gases from the combustion tube were passed into the titration cell, where chloride ions were titrated by coulometrically generated silver ions. The total current used for the titration was proportional to the digital output of the integrator, thus the quantity of chloride in the sample was obtained from a simple calculation. The integrated values represent coulombs divided by Faraday's constant. When this value is multiplied by the equivalent weight of chloride, the product is the weight of chloride in the sample. The results of light consecutive runs are shown in Table I.

Table I. Coulometric Determination of Chloride in 2-Chlorobenzoic Acid

Run No.	Sample, Mg.	Theoretical % Cl	Experimental Result, %	Error, %
1	0.505	22.65	22.78	+0.13
2	0.529	22.65	22.54	−0.11
3	1.048	22.65	22.48	−0.17
4	0.522	22.65	22.74	+0.09
5	0.567	22.65	22.73	+0.08
6	1.047	15.4[a]	15.15	−0.25
7	0.894	22.65	22.37	−0.28
8	0.514	22.65	22.46	−0.19

[a] Methyl-3-amino-3-deoxy-α-D-ultropyranoside hydrochloride.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are indebted to Nancy Witteborn for assistance in obtaining experimental data.

LITERATURE CITED

(1) Lingane, J. J., ANAL. CHEM. 26, 622 (1954).
(2) Sundberg, O. E., Craig, H. C., Parson, J. S., *Ibid.*, **30**, 1842 (1958).

RECEIVED for review March 21, 1960. Accepted July 5, 1960.

Determination of Molybdenum in Nitrilotriacetic Acid Medium by Derivative Polarography

Application to Solutions of Mixed Thorium-Uranium Oxides

D. L. MANNING, R. G. BALL,[1] and OSCAR MENIS[2]

Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn.

▶ A supporting electrolyte composed of 0.15M nitrilotriacetic acid (NTA) at a pH of 3.0 was utilized for the determination of molybdenum by derivative polarography. The method is applicable to the determination of molybdenum in thorium oxide samples which also contain uranium. Major interferences include chromium(VI), copper(II), tin(IV), and nickel(II); however, 80 to 100 μg. of these ions can be tolerated at the 70-μg. molybdenum level. It is postulated that the molybdenum waves which occur at half-wave potentials of −0.22, −0.35, and −0.48 volt *vs.* S.C.E. are due to the reduction of molybdenum (VI) species, whereas the wave at −0.65 volt *vs.* S.C.E. is caused by the reduction of molybdenum(V) at the dropping mercury electrode.

IN THE polarographic determination of molybdenum in the presence of uranium it is necessary to utilize a complexing medium to separate the reduction waves of the two elements. Complexation in both basic and acidic media presents certain difficulties. In basic complexing media the molybdenum waves are generally poorly defined and the pH is critical. On the other hand, with acidic chelating agents uranium is complexed less strongly than molybdenum, which necessitates the measurement of the diffusion current of molybdenum superimposed on a large diffusion current from uranium. To minimize this difficulty a wide separation of the two waves is desirable.

To separate the two waves, either (ethylenedinitrilo)tetraacetic acid (EDTA) or nitrilotriacetic acid (NTA) appeared to be suitable supporting electrolytes. Peesok and Sawyer (*7*) observed two molybdenum reduction waves in EDTA with half-wave potentials of −0.47 and −0.68 volt *vs.* the S.C.E. These workers point out, however, that a careful control of ligand concentration and pH is necessary for the satisfactory determination of molybdenum by this method. The polarography of molybdenum in an acetate-buffered solution of NTA (pH 4) was investigated by Sinyakova and Glinkina (*9*), who reported two reduction waves having half-wave potentials of approximately −0.55 and −0.65 volt *vs.* S.C.E. In comparison, the reduction of uranium(VI) in EDTA and NTA occurs at half-wave potentials of −0.31 and −0.23 volt *vs.* S.C.E., respectively.

In this study utilizing derivative polarography (*5*), four reduction waves were observed in an NTA medium at pH 3.5 or less. The half-wave potentials are approximately −0.22, −0.33, −0.48, −0.64 volt *vs.* S.C.E., depending upon the pH. None of these waves was reversible from calculations based on half-wave width measurements or coulometric data. Advantage can be taken, however, of the greater difference in the $E_{1/2}$ value of 0.45 volt between the fourth molybdenum wave and the uranium wave. An analytical method can be based on the measure-

[1] Present address, American Cyanamid Co., New Orleans, La.
[2] Present address, Nuclear Materials and Equipment Corp., Apollo, Pa.

2. A. Cedergren, and G. Johansson, "Coulometric trace determination of chloride", Talanta, 18, 917-925, 1971.

Talanta, 1971, Vol. 18, pp. 917 to 925. Pergamon Press. Printed in Northern Ireland

COULOMETRIC TRACE DETERMINATION OF CHLORIDE

A. CEDERGREN and G. JOHANSSON
Department of Analytical Chemistry, University of Umeå, 901 87 Umeå, Sweden

(*Received* 3 *December* 1970. *Accepted* 21 *March* 1971)

Summary—1–2000 nmole of chloride was determined by coulometric titration with silver ions. The error was 0·1–5%, depending on sample size. Chloride in water could be determined down to 0·01 ppm. The titrations were made in 75% acetic acid, 25% water. The displacement of the electrode potential on dilution of the solvent with water was determined. Two alternative procedures to compensate the end-point displacement are described. The titration times were 2–4 min for pretitration of the solvent and 2–4 min for titration of the sample. In some cases another 4 min were required for equilibrium to be reached. Various solvent compositions were used in order to find the optimum conditions.

TRACE determination of chloride is of importance in many applications. The standard procedures employ titration with silver or mercury, either with indicators or potentiometrically. The potential breaks in a potentiometric titration can be enhanced by addition of an organic solvent such as acetone, and smaller amounts can then be determined.

Differential electrolytic potentiometry as well as zero current potentiometry were studied by Bishop and Dhaneshwar.[1,2] They were able to determine 0·36 μg of chloride (10 nmole) in about 2 ml (starting concentration $5 \times 10^{-6} M$ in chloride) with a precision of about 2%. The titration time was 1–3 hr and the size of an aqueous sample was limited to about 0·3 ml as the titration medium was 85% acetone. They[3] also investigated titrations in methanol and obtained acceptable results down to 10^{-7} M in chloride. Hozumi and Akimoto[4] used a sodium-sensitive glass electrode in a potentiometric titration of halides with silver in about 90% acetone; 1 μmole was determined with a precision of 0·3%. The sample size could be 5 ml, corresponding to 7 ppm of chloride.

Coulson and Cavanagh[5] titrated chloride coulometrically in 85% glacial acetic acid. They stated that determinations could be made in the range 0·1–1000 μg chloride, but the accuracy at the lower limit was not reported. Later work with the instrument as reported in the manual showed that nanogram quantities could be determined in 70% acetic acid. Lädrach *et al.*[6] used the same instrument and titrated in 70% acetic acid according to the manual. They found that water in the sample diluted the solvent and displaced the end-point potential. When the titration was allowed to continue to the preselected potential to compensate for this displacement the integrator showed a reading which could not be differentiated from a reading from titration of chloride.

Prokopov[7] compared 1-propanol, 2-propanol, ethanol and acetone in the titration of $4 \times 10^{-6} M$ or higher concentrations of chloride. Krijgsman, Mansveld and Griepink[8] titrated 40–1500 nmole of chloride in 50 ml of 70% glacial acetic acid.

There remain several important difficulties in the determination of trace amounts of chloride. The literature does not contain sufficient information about the selection of a

solvent and in some cases the reported method was rather time-consuming. The present work was therefore undertaken to examine some of these questions in more detail. In selection of a method coulometric generation of silver seemed to be advantageous, especially as generation on the macro scale has been thoroughly investigated by Marinenko and Taylor[11] and shown to be very accurate.

In a recent paper Krijgsman *et al.*[9] showed that chloride could be titrated to one end-point and bromide and iodide to another. They also reported how changes in the medium, acetic acid–water, could increase the sensitivity and selectivity for differentiation. Kainz and Wachberger[10] used dioxan as a solvent in the titration of down to 3 nmole of chloride.

EXPERIMENTAL

A silver wire was used as indicator electrode and a Radiometer K 601 mercury–mercurous sulphate electrode was used as reference. The indicator electrode was made from a glass tube plugged with a silicon rubber stopper so that the silver wire, diameter 1 mm, protruded 5 mm. This indicating electrode pair was connected to the LKB-16300 Coulometric Analyzer. The generating electrode pair consisted of a rotating silver gauze anode and a platinum wire cathode. The silver gauze, 1000 mm², was fastened to the LKB rotating electrode assembly. The cathode was made from a spiral of 5 mm of 0·5-mm diameter platinum wire fused into a glass stem. The cell assembly is shown in Fig. 1. The titration vessel was a Metrohm EA 880-20. The operating principle of the

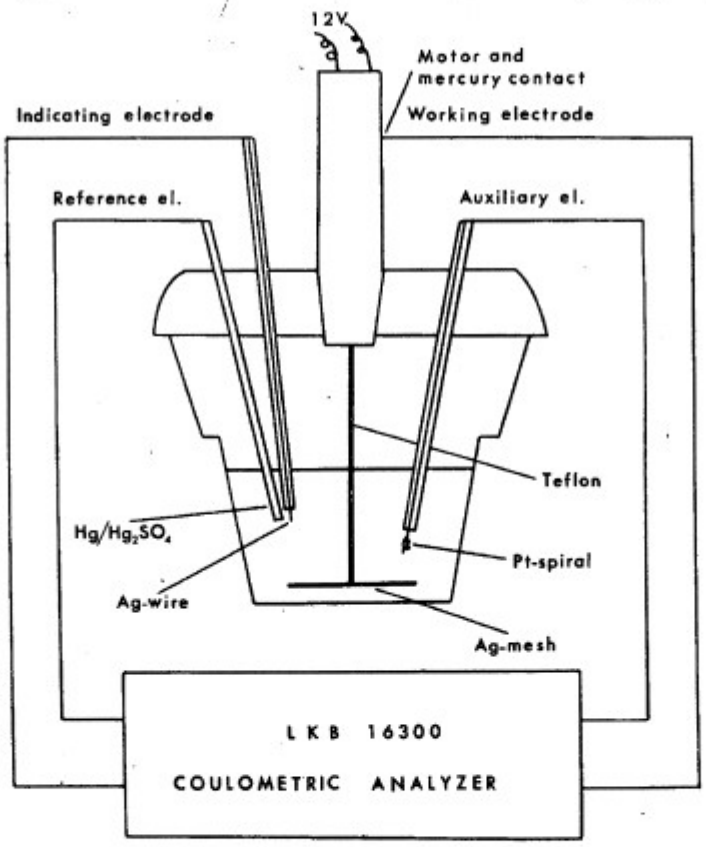


FIG. 1.—Titration cell and coulometric analyzer.

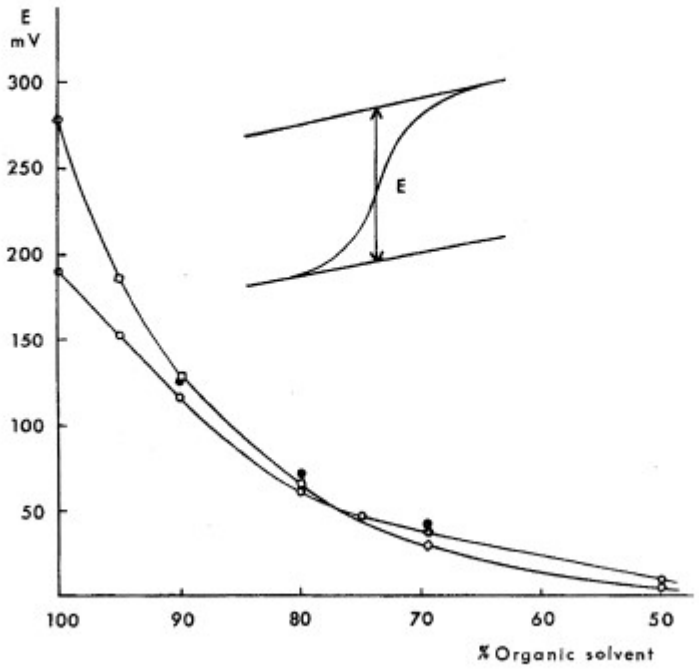


FIG. 2.—The potential break, E, in the titration of 0·25 μmole of Cl^- with Ag^+ in mixtures of an organic solvent with water.
Solvent volume 25 ml.
○ acetic acid
● acetic acid +9·8 mM $NaClO_4$
◇ acetone +17·1 mM $NaClO_4$

titrator was as follows. The electrode potential of the indicating electrode pair was compared with a preset potential and the voltage difference was applied to the generating electrode pair, thus generating silver ions at the anode. A gain was selected such that a rapid titration without overshoot was obtained. A diode was inserted to prevent current reversal. The titration system has been described earlier.[12] Titration curves were obtained from a Servogor potentiometric recorder connected to the titrator.

The indicating electrode pair must be positioned so that the two electrodes lie on an equipotential surface in the field of the generating electrodes. This can be checked by switching the current off and on and noting the change in potential of the indicating electrodes. The indicating electrode is moved until the reading becomes independent of the switching.

The number of coulombs passed through the cell was determined by current integration in the titrator. Four ranges were available so that readings could be made from 0·02 nequiv to several mequiv. The error from the titrator itself was 0·1% of reading ±0·02 nequiv.

Light reduces silver ions as shown by Champion and Marinenko[13] and it is necessary to keep the titration cell and electrodes protected. An aluminium foil wrapped around the glass bottom of the titration vessel and protection from direct sunlight proved sufficient to prevent drift from this cause.

In the range 80–90% acetic acid the current was large enough for titration of small to moderate amounts of chloride without additional electrolyte. Larger amounts could be titrated within a reasonable time if sodium perchlorate was added; 9·8 mM sodium perchlorate had only a small effect on the sensitivity as shown in Fig. 2.

Procedure

Acetic acid solvent (25 ml) was transferred by pipette into the titration vessel containing the electrodes. The titrator was preset to the desired end-point, the range and gain were set and the

titrator was switched on to pretitrate the solvent. The pretitration was complete in 2–3 min. The integrator was then set to zero and the sample was added. The titration was usually completed after 2–4 min and then the amount of halide could be read from the integrator. Some time is necessary for equilibrium to be attained after large changes in the solvent dilution. Addition of a sample of 1 ml requires about 4 min in addition to the time given above. The titrator was therefore set in stand-by position 4 min before the titration was allowed to start.

RESULTS AND DISCUSSION

Solvent

The solubility product of silver chloride decreases in a mixture of water and organic solvent as the proportion of organic solvent increases, as shown by Krijgsman *et al.*[9] A lower solubility product will give a larger potential change at the end-point of a titration. Figure 2 shows the height of the break as a function of solvent composition for acetic acid–water and acetone–water as media. When the acetic acid concentration was high a supporting electrolyte had to be added to decrease the cell resistance.

Electrode stability

The size of the potential break at the end-point is but one aspect to be considered in analysing for small amounts of chloride. A high electrode stability and reproducibility of the location of the end-point can compensate for a smaller potential break. A larger drift was observed in mixtures containing a high proportion of organic solvent. No further gain in precision could be obtained by using over 75% organic solvent. A larger drift was observed for acetone than for acetic acid, as noted before by Bishop.[1]

Crystallization of supporting electrolyte in the reference electrode tip can cause electrode instability. This can be remedied by using a double-junction electrode at the cost of an added complexity and eventual instability of the new liquid-junction formed. The aqueous reference electrode bridge of K 601 could be used in a solvent with up to 70–85% acetic acid without excessive instability.

The slope of the titration curve for 19·3 nmole of chloride in 25 ml of 74·7% acetic acid was found to be 1·52 nmole/mV. In order to titrate this amount of chloride with 1% precision the indicating electrodes must be stable to at least 0·1 mV between the pretitration and the sample titration. The variation from day to day or electrode to electrode, however, was not very critical as the slope was the same for about ± 10 mV around the end-point. The stability obtained cannot be given separately but shows up in the titration results.

Prokopov[6] recommended a platinum indicating electrode instead of a silver electrode. The sensitivity of a platinum electrode was said to be higher. We have found that the electrodes gave identical curves in both 100% acetone and acetic acid. Silver/silver chloride electrodes and Orion chloride ion-selective electrodes were also used but no systematic comparison of these electrodes was made.

Titration results

In order to make a titration the end-point potential must be determined for the actual electrode and solvent composition. It was determined by adding a small amount of chloride, presetting a potential on the early part of the titration curve and titrating. The potential and integral were noted, another potential was set *etc*, until a

sufficient number of values covering the equivalence point were obtained. These points were plotted and the end-point potential was evaluated graphically. The titrator was then preset to this value, which could be used in all following titrations in the same solvent. A more convenient but less precise method is to use the constant current mode of the titrator and to record the titration curve automatically.

Various amounts of sodium chloride were titrated to the preset end-point and the results are shown in Table I. The samples, 5–100 μl, were added by an Agla micrometer burette so that the effect of changes in solvent composition should be negligible.

TABLE I.—TITRATION OF 5–100 μl OF Cl^- SAMPLE IN 25 ml OF 75% ACETIC ACID.

Number of runs	Taken, *nmole*	Found, *nmole*	Recovery, %	Rel. stand. dev., %
5	0·92	0·88	95·7	5·4
5	1·84	1·75	95·1	3·2
5	3·70	3·83	103·5	1·8
7	91·90	91·86	99·6	$0{\cdot}0_4$
7	877·5	875·6	99·8	$0{\cdot}0_7$
2	1755·0	1753·8	99·9	$0{\cdot}0_8$

The table shows that the method can be used for titrating very small amounts. In fact only Bishop *et al.* and Lädrach *et al.*[6] have reported titrations of chloride in this range. It should have been possible to titrate even smaller amounts if the volume of solvent had been smaller. The series shows, however, that high sensitivity and great range can be combined. There is a variation in the recoveries of small amounts of chloride and it is caused by drift in the electrodes. The drift will vary somewhat from day to day and some series have been run for which the drift was close to zero and then the recoveries were better than those given in Table I. The error in the titration of the smallest amount shown in Table I corresponds to a mean electrode drift of about 0·03 mV during a run.

Dilution of the solvent

If an aqueous sample is added to an acetic acid–water solvent the composition will change. The end-point potential will be different in different solvents and dilution will therefore result in an error caused by the end-point displacement. This water effect was studied by Lädrach *et al.*[6] and a correction was calculated. Their results do not permit an overall evaluation of the effect and therefore a more thorough investigation was made.

A number of titration curves were evaluated in order to obtain the potential of the end-point in solvents containing various proportions of acetic acid. The result is shown in Fig. 3. The points for 71–75% acetic acid are the means of several determinations and therefore more accurate. This figure shows explicitly the end-point displacement resulting from a dilution of the solvent. The slopes for various compositions had earlier been determined by Krijgsman *et al.*[9]. The potential of point *A* in Fig. 4 is the end-point in a solvent containing 74·7% acetic acid. If the solvent is diluted the potential of the new system should correspond to point *B* because in both cases there must be equivalence between chloride and silver ions. An automatic titrator preset at the potential of *A* will sense the decreased potential resulting from

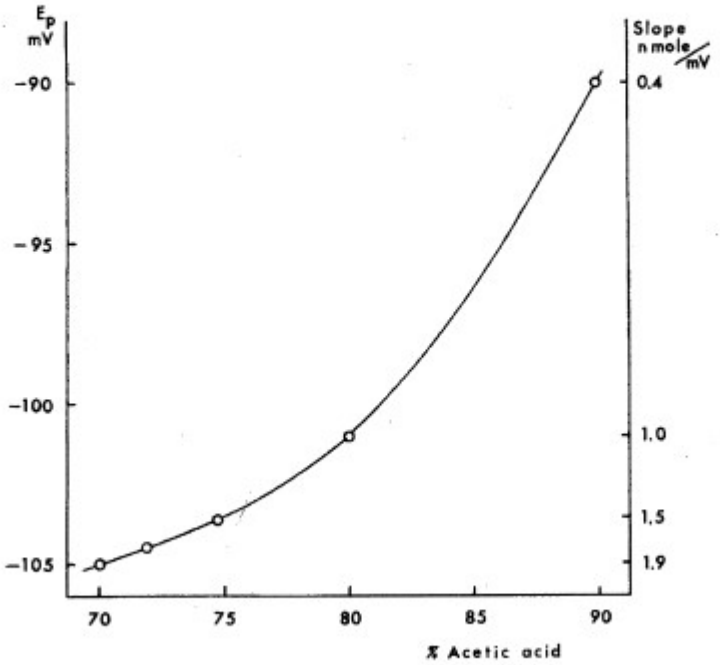


FIG. 3.—Potential of the equivalence point in the titration of Cl^- with Ag^+ as a function of solvent composition.
Silver wire indicating electrode *vs.* an aqueous Hg/Hg_2SO_4 reference electrode. The non-linear scale to the right shows the slope at the equivalence point.

dilution and start generation of more silver ions until the preset potential is reached again. The generation will correspond to a movement from *B* to *C* and a silver consumption corresponding to the marked difference on the abscissa will be recorded on the integrator. Figure 4 shows actual values for addition of 1 ml of water to 25 ml of 74·7% acetic acid. A small exaggerated insert is made for clarity.

The water effect can be compensated either by subtraction of the distance *CA* in Fig. 4 from the result read on the integrator or by selecting an end-point other than the equivalence point. The first method was used in the titration of samples each consisting of 1 ml of water and varying amounts of chloride. The results are shown in Table II. The other method is as follows. Inspection of Fig. 4 shows that the titration curves in the two solvent compositions intersect a few mV from the equivalence points. If the titrator is preset to this potential there will be no effect from dilution on the potential and no water effect will arise. The size and even sign of the water effect will thus depend on the conditions and a true correction free from systematic errors can only be obtained for a given dilution factor, *i.e.*, a fixed sample size. This procedure has been compared with the method used in evaluating the results in Table II. Both methods seem to work equally well.

A graph similar to Fig. 4 can be constructed from two titration curves for the respective solvents. Once these curves have been made a single titration curve will be sufficient to correct for parallel displacement along the potential axis. As mentioned

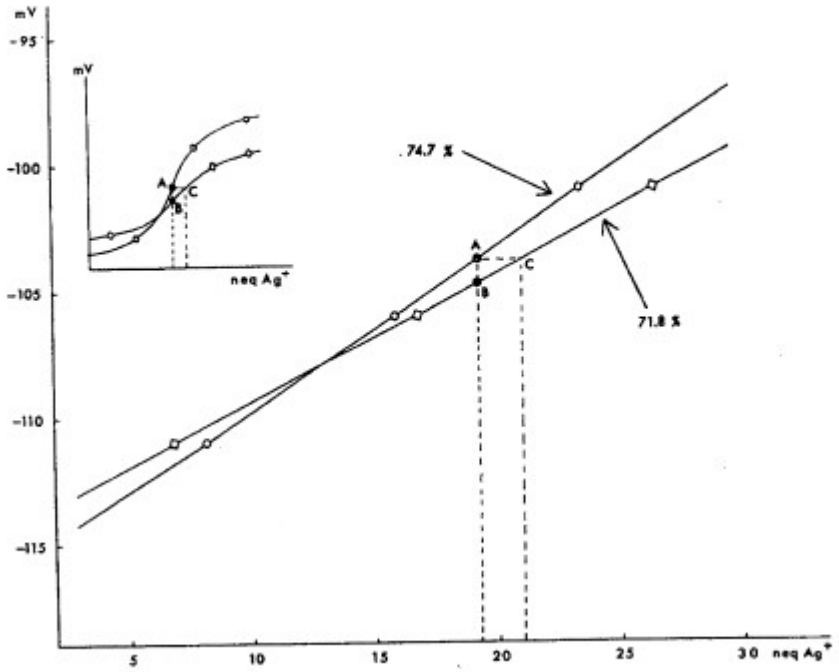


FIG. 4.—Titration curves for the titration of 19·3 nmole of Cl^- in 25 ml of 74·7% and 71·8% acetic acid.
The insert shows how the points relate to sigmoid curves.

TABLE II.—TITRATION OF Cl^- IN 1-ml WATER SAMPLES

Taken, *nmole*	Integrator reading	Correction, *nmole*	Found, *nmole*	Found, *ppm*
0	1·57			
0	2·10	1·7	0·1	$0{\cdot}00_4$
0	1·88			
5·9	7·9	1·8	6·1	0·22
12·2	13·8	1·8	12·0	0·42
23·3	24·4	1·8	22·6	0·80
59·6	60·2	1·8	58·4	2·07
97·7	98·8	1·8	96·9	3·43
716	719	1·8	717	25·4

earlier the electrode drift could amount to a few mV from day to day. For precise work on very low chloride concentrations a curve must be made each day to obtain a correction for the drift.

In many applications it is unnecessary to determine the end-point displacement of new sample compositions. A solvent blank or reagent blank can be titrated and subtracted from the sample reading. The level of chloride contamination of the isopropanol used for washing has thus been determined by titration of 1 ml of isopropanol as blank (about 2 nmoles), which was subtracted from the readings for 1-ml samples.

Many solvents can be used directly as media for titrations utilizing the method described in this paper. A survey of suitable solvents, including strong acids, is given

by Bishop *et al.*[1] and by Monien *et al.*[14] Non-aqueous samples can also be added to the acetic acid–water system in the same way as water samples.

Traces of halide in water

The method described in this report is free from systematic errors and allows a determination of traces of chloride in the purest water at hand. Table II shows that the chloride in our doubly distilled water was 0·00 ± 0·01 ppm. Demineralized water was found to contain much more chloride than redistilled water. The method described here is as sensitive as any other published method for determination of chloride in aqueous samples.

TABLE III.—TITRATION OF Cl^- AND Br^-

Taken, *nmole*		Found, *nmole*	Deviation from sum, %
Cl^-	Br^-		
6·65	4·87	11·65	+1·1
		11·52	0·0
		11·50	−0·2
13·30	9·74	23·32	+1·2
		23·30	+1·1
		23·21	+0·7
33·25	24·35	57·80	+0·3
		59·90	+0·5

Interferences

The acetic acid–water consumed about 50 nmole of silver for 25 ml of solvent. Most of this was consumed by chloride, so the pretitrated solvent contained solid silver chloride. When small amounts of bromide or iodide were added the corresponding silver salt was formed and chloride went into solution. The titration curve of a small sample of bromide and iodide was therefore found to be identical to that of chloride. Titrations of mixtures of chloride and bromide are shown in Table III. The results shows that the sum is obtained with good accuracy. Bromide and iodide thus interfere by adding to the results directly. The same is probably true of sulphide. Borate, fluoride, arsenate, phosphate or sulphate do not interfere and the interference from sulphite and nitrite can be eliminated by the addition of small amounts of hydrogen peroxide as shown by Krijgsman *et al.*[8] Large amounts of foreign substance change the medium and a correction or a new end-point should be determined as described above, under *Dilution of the solvent*.

Acknowledgement—The authors thank Dr M. Sharp for linguistic revision of the manuscript. This work was supported by grants from the Swedish Board for Technical Development.

Zusammenfassung—1–2000 nMol Chlorid wurden durch coulometrische Titration mit Silberionen bestimmt. Der Fehler betrug je nach Probengröße 0,1–5%. Chlorid in Wasser konnte bis herunter zu 0,01 ppm bestimmt werden. Die Titrationen wurden in 75% Essigsäure und 25% Wasser ausgeführt. Die Verschiebung des Elektrodenpotentials bei Verdünnung des Lösungsmittels mit Wasser wurde bestimmt. Zwei mögliche Verfahren werden beschrieben, um die Verschiebung des Endpunktes zu kompensieren. Die Titrationszeiten betrugen 2–4 min für die Vortitration des Lösungsmittels und 2–4

min für die Titration der Probe. In einigen Fällen wurden weitere 4 min benötigt, um das Gleichgewicht zu erreichen. Um die besten Bedingungen herauszufinden, wurden verschiedene Lösungsmittelzusammensetzungen ausprobiert.

Résumé—On a dosé 1–2000 nmoles de chlorure par titrage coulométrique avec des ions argent. L'erreur est de 0,1–5%, dépendant de la dimension de l'échantillon. On peut doser le chlorure dans l'eau jusqu'à une quantité aussi petite que 0,01 ppm. Les titrages ont été faits en acide acétique 75%, eau 25%. On a déterminé le déplacement du potentiel d'électrode par dilution du solvant à l'eau. On décrit deux techniques possibles pour compenser le déplacement du point de fin de dosage. Les temps de titrage sont de 2–4 mn pour le prétitrage du solvant et 2–4 mn pour le titrage de l'échantillon. Dans quelques cas 4 autres mn sont nécessaires pour atteindre l'équilibre. Diverses compositions de solvant ont été utilisées afin de trouver les conditions optimales.

REFERENCES

1. E. Bishop and R. G. Dhaneshwar, *Analyst*, 1962, **87**, 845.
2. *Idem*, *ibid.*, 1963, **88**, 442.
3. *Idem*, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 726.
4. K. Hozumi and N. Akimoto, *ibid.* 1970, **42**, 1312.
5. D. M. Coulson and L. A. Cavanagh, *ibid.*, 1960, **32**, 1245.
6. W. Lädrach, F. van de Craats and P. Gouveneur, *Anal. Chim. Acta*, 1970, **50**, 219.
7. T. S. Prokopov, *Mikrochim. Acta*, 1968, 401.
8. W. Krijgsman, J. F. Mansveld and B. Griepink, *Z. Anal. Chem.*, 1970, 249, 368.
9. W. Krijgsman, B. Griepink, J. F. Mansveld and W. J. van Oort, *Mikrochim. Acta*, 1970, 793.
10. G. Kainz and E. Wachberger, *ibid.*, 1968, 596.
11. G. Marinenko and J. K. Taylor, *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, 1963, **67A**, 31.
12. A. Cedergren and G. Johansson, *Science Tools*, 1969, **16**, 19.
13. C. E. Champion and G. Marinenko, *Anal. Chem.*, 1969, **41**, 205.
14. H. Monien and H. Specker, *Z. Anal. Chem.*, 1967, **224**, 357.

3. G. Marinennko, and J. K. Taylor, "Precise Coulometric Titrations of Halides", J. Research NBS 67A (Phys. and Chem.), No. 1, 31-35, 1963.

JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards—A. Physics and Chemistry
Vol. 67A, No. 1, January–February 1963

Precise Coulometric Titrations of Halides

George Marinenko and John K. Taylor

(September 19, 1962)

A method has been developed for the precise assay of halides by constant-current coulometric titration with silver ions generated at a silver anode. It is shown that a 4 milliequivalents sample of halide can be titrated with standard deviation of 0.005 percent.

1. Introduction

The determination of halides is of interest in many chemical investigations. For example, in a recent determination of the atomic weight of chlorine[1] [1] it was necessary to determine the chloride content of dilute solutions with high precision. For such applications, coulometric titration is particularly advantageous because it involves a minimum of manipulation. A further advantage is that the titrant is generated in situ in amount that is measured in terms of physical quantities.

Although a number of publications have been concerned with the coulometric determination of halides [2, 3, 4, 5] there seem to have been no attempts made to establish the conditions for high-precision titrations, i.e., better than 0.1 percent. Accordingly, the work reported in this paper was undertaken as part of a continuing program at the National Bureau of Standards to develop coulometric titrations of high precision and accuracy[6].

2. General Considerations

Coulometric generation of silver ion has been extensively studied. One of the more recent studies was done by D. N. Craig and coworkers [7, 8] in connection with the determination of the value of the faraday. The electrode reaction $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ (or one equivalent thereto) proceeds at 100 percent current efficiency for current densities as high as 0.150 amp/cm² [7]. In the work reported in the present paper, the total area of the silver anode was about 20 cm² and the generation current was 100 ma; thus the current density did not exceed 0.005 amp/cm². At such low current densities, one is assured of having 100 percent current efficiency with respect to the generation of silver ion provided no less noble metals are present in the metallic silver. For this reason spectrochemically pure mint silver (stated purity, 99.999%) was utilized for constructing the generator anode. Nonoxidizable impurities in silver such as silica do not present any problems since the amount of silver ion produced by the electrochemical reaction is important rather than the weight loss of the anode. Accordingly, no need for further purification of silver was warranted at this time, since other uncertainties of the method were more significant.

[1] Figures in brackets indicate the literature references at the end of this paper.

All calculations were based on the 1961, C^{12} atomic weight scale. The molecular weights used for NaCl, NaBr, and KI were 58.442_8, 102.898_8, and 166.006_8, respectively.

The value of the faraday constant used was based on the determination of D. N. Craig et al. [7]. Using their electrochemical equivalent of silver, 1.117972 mg/coul, and the atomic weight of silver 107.870 g/mole on the new C^{12} scale, the value of the faraday is 96,487.2 coul/g-equiv.

3. Apparatus and Procedure

3.1. Apparatus

The design of the titration cell in this work was similar to that described in the previous communication of this series [6] except that the new cell was of smaller capacity. The anode and the cathode compartments were 180 ml electrolytic beakers connected horizontally by a 25 mm o.d. tube, approximately 10 cm in length, in which a coarse, a medium, and a fine porosity sintered glass disk were sealed. Each of the two intermediate compartments thus formed had a tube with a stopcock to enable filling and emptying, by applying vacuum or nitrogen pressure.

The anode was a heavy piece of silver 3 cm×3 cm and about ½ cm thick, made by melting together a number of thinner sheets of mint silver by placing them in a "sandwich" on a heavy plate of silver and applying heat with an oxygen torch. To permit mounting in the cell cover and to facilitate connection of the lead wire, the anode was attached to a 12 cm long cylindrical silver handle, 1 cm in diameter, fabricated from the same material. The anode thus formed was etched in dilute HNO_3 (1:10) to remove any surface impurities, and washed with large quantities of distilled water.

A piece of corrugated platinum foil (5 cm×16 cm) served as the cathode in the generation circuit. The large surface area thus obtained was necessary to minimize polarization of the cathode and to decrease current fluctuations due to variation in cell resistance as a consequence of the liberation of hydrogen gas.

The electrical circuit used in this work was the same as described in the previous communication [6].

The generation current for all titrations was 101 ma and its exact value was determined by the value of the standard resistor and the voltage of the satu-

rated Weston cell. Any small initial unbalance between the IR drop across the standard resistor and the standard cell was corrected quickly after which the IR drop across the standard resistor was maintained equal to the voltage of the Weston Cell. The value of the resistor used was 9.99994 ohms at 25.0 °C and its temperature was maintained constant in a thermostated oil bath. Nevertheless, the actual temperature of this resistor was measured before and after each titration with a mercurial thermometer, and corresponding corrections were applied, based on the mean value of temperature, by the use of the relation $R_t = R_{25}[1+\alpha(t-25)+\beta(t-25)^2]$ ohms.

In the course of a titration, the temperature of the standard resistor increased from the 25 °C bath temperature by as much as 1 °C. However, the correction for this difference amounted to only 7 ppm. Since the measurements of the temperature were made to a tenth of a degree the mean value of the resistor during the run was known to better than 1 ppm. The value of the saturated standard Weston cell used for the comparison of the IR drop of the standard resistor was 1.017875 v ± 0.8 μv at 34.099 °C. The temperature of the Weston cell was always maintained at that value in a specially built thermostated box.

Near the equivalence point of a titration, the current was passed incrementwise. It was found advantageous to use a commercially available constant-current coulometric titrator for this purpose, because the size of these increments can be conveniently and adequately controlled and reproduced using this instrument without any appreciable sacrifice of accuracy. The timing circuit and current of this instrument were calibrated and the It-product was found to be accurate to ± 0.005 percent.

As in the case of acid and base titrations, it was found that a gel plug was necessary to eliminate the flow of electrolyte between the anode and the cathode compartments. In this work a silicic acid gel plug was used. It was conveniently prepared by mixing together 10 ml of 1:4 water diluted solution of technical grade sodium silicate (40 Be) with 6 ml of 1.0 M HNO_3. The resulting solution was poured onto the frit of the cathode compartment. Gelation of this solution occurred in approximately 2 min after initial mixing.

The amperometric indicator circuit consisted of two silver electrodes and a polarograph. The indicator cathode was a silver bead approximately 1 cm in diameter (3 cm² in area); the indicator anode was a bead approximately 0.5 cm in diameter (0.8 cm² in area). Both beads were made by melting the same silver as used for fabrication of the generator anode. These in turn were fused to pieces of platinum wire and the latter sealed into glass tubes to facilitate electrical contact. The polarograph was used as a source of the applied emf between these two electrodes and also as a recording microammeter, to measure the indicator current. The applied emf was 0.050 v.

All weighings were done on a 20-g capacity microbalance and were precise and accurate to ±0.003 mg. All weighings were corrected for air buoyancy.

3.2. General Procedure

The preparation of the coulometric cell consisted of thorough cleaning with fuming sulfuric acid followed by passage of large quantities of distilled water through the glass frits. Subsequently the cell was exposed to prolonged steam cleaning by forcing the steam to pass through the frits, followed again by several rinses with distilled water.

After such cleaning a silicic acid gel plug was poured onto the fine porosity frit of the cathode compartment.

The cell was surrounded by aluminum foil to shield the contents of the cell from light. About 100 ml of 0.1 M HNO_3 saturated with $NaNO_3$ were poured into the cathode compartment to which about 5 μeq of $AgNO_3$ solution were added to precipitate traces of halides or other impurities which form insoluble precipitates with silver. Otherwise, these could cause positive errors by migration into the anode compartment. A slight excess of silver ion would not cause any negative errors since the electrical migration forces would keep it from diffusing into the adjacent compartment.

For each titration 100 ml of analyte were used. The analyte was 1 M $NaNO_3$, 1 M acetic acid in 50 percent methanol. The methanol was added to suppress the solubility of silver halides [2].

The platinum cathode was placed in the cathode compartment and a Teflon-encapsulated magnetic stirring bar was lowered into the anode compartment by means of another magnet.

A polyethylene cover, supporting the generator anode and two indicator electrodes, was then secured on the anode compartment by means of a snugly fitting lock ring.

At this point the cell was placed on the platform of a magnetic stirrer, operated from a constant voltage transformer to insure constant stirring rate which is imperative for precise amperometric end-point detection.

Sufficient analyte was permitted to flow into the intermediate compartments to just wet the bottom of each of the intermediate compartments, thus establishing electrical contact. About 10 μeq of halide were introduced into the anode compartment, through an opening in the cover, to facilitate pretitration.

At this point, a 6.43 ma current was passed incrementwise (1 μeq increments) with the coulometric analyzer. The indicator current was recorded after the passage of each increment. This pretitration was continued until the excess of silver ion was about 10 μeq or in terms of concentration $10^{-4}M$. The portion of the indicator current line, after the equivalence point, where the indicator current becomes a straight line function of the silver ion concentration, was extrapolated to zero current which was chosen to be the end point of both the pretitration and the final titration.

After the pretitration was completed, the intermediate compartments were completely filled with analyte and the silver ion was generated using the

high-precision manually controlled constant-current circuit. The amount of silver which was generated at this point was a precalculated quantity, sufficient to react with about 99.5 percent of the halide expected to be found in a given sample.

Following the generation of silver ion the sample was introduced into the anode compartment, and the intermediate compartments were emptied by pressure until only the bottoms of these compartments were slightly wetted by the solution. At this point the titration was continued, using again the coulometric analyzer, until the indicator current passed a minimum and began to rise as the concentration of silver ion was increased. The titration was again stopped and the intermediate compartments were subjected to several successive rinsings with anolyte. From this point on, the titration was continued incrementwise in the same fashion as the pretitration. The amount of electrogenerated silver ion equivalent to the halide present is obviously the amount generated to the end-point plus the excess generated in the pretitration step.

It was found, in the preliminary part of the work, that in the case of large samples, e.g., 4 meq, erratic results were obtained if the sample was introduced into the cell before generation of silver ion, in that the generation current was very difficult to maintain constant after the generation of the first milliequivalent of silver ion. This phenomenon was caused by the dense precipitate deposited directly on the silver anode thus hindering the diffusion of the generated silver ion into the bulk of solution. This problem was solved by the above described procedure, that is, by pregeneration of the major portion of silver ion before the introduction of the halide sample into the cell. The amount of halide which still remained to be titrated after the introduction of sample was so small that the interference due to coating over of the electrode by the precipitate was eliminated.

Another problem which arose as a result of the pregeneration of silver ion was the delivery of sample. It was found that a solid sample could not be introduced directly into the silver ion solution because the halide crystals became instantaneously encapsulated by a film of silver halide precipitate and again inclusion errors were inevitable. Accordingly, the samples were either weighed into the cell in the form of solution or, in the case of solid-weighed samples, they were dissolved prior to delivery into the cell.

4. Titration of Sodium Chloride

4.1. Procedure

The sodium chloride which was used in this work was one purified by double recrystallization of a reagent grade salt by precipitation with HCl-gas from saturated solution and subsequent fusion in a platinum crucible. The large crystals of NaCl thus obtained were crushed in an agate mortar and dried at 110 °C. This material was stored in a desiccator until used. The spectrochemical analysis of this material showed the total metallic impurities did not exceed 0.004 percent.

Two sets of experiments were performed with sodium chloride, one involving the preparation of solutions which were later dispensed into the cell from polyethylene weighing bottles, and the second set involving weighing of sodium chloride as solid.

The solutions were prepared to be of such concentrations that the desired amount of chloride (1 meq or 4 meq) was contained in approximately 10 g of solution. The following were the concentrations of the two solutions on a vacuum-corrected basis: Solution A—0.1031324 meq/g; solution B—0.4202323 meq/g. The actual weight of a sample was obtained by difference in weight of the weighing bottle before and after the delivery of a sample.

Solid samples were weighed in a small boat also by the difference method. The crystals were delivered into a funnel, containing a Pyrex wool plug and leading into the anode compartment. After the generation of 99.5 percent of the silver ion required, as described above, the sample was washed down with 10 ml of distilled water. Near the end point the funnel was rinsed a number of times with anolyte withdrawn from the cell by means of a syringe to which a glass tube was attached in place of the customary needle.

TABLE 1. *Summary of results*

Determination number	NaCl solution A	NaCl solution B	NaCl weighed solid		NaBr weighed solid		KI weighed solid	
	1 meq assay	4 meq assay	1 meq assay	4 meq assay	1 meq assay	4 meq assay	1 meq assay	4 meq assay
1	99.979	99.990	100.014	100.000	100.156	100.172	99.910	99.972
2	99.978	100.007	100.013	100.018	100.152	100.188	99.905	99.960
3	99.987	100.005	99.954	99.998	100.157	100.170	99.923	99.960
4	100.026	100.000	99.999	99.995	100.206	100.177	99.970	99.976
5	100.029	100.007	99.945	100.000	100.133	100.188	99.982	99.970
6	100.022	100.006	99.974	100.001	100.121	100.189	99.921	99.965
7	99.998	100.010	99.983		100.139		99.940	
8	100.014	100.011	100.013		100.142			
9	99.994	100.035			100.211			
10		100.046			100.209			
11		100.070						
12		100.051						
Mean	100.004	* 99.996	99.994	100.009	100.171	100.179	99.950	99.965
Standard deviation	0.021	0.031	0.029	0.009	0.033	0.009	0.030	0.007

* The mean value of the assay corrected for the change in concentration of the solution with time.

663611—63——3

4.2. Results

The results obtained for a number of titrations over a period of several months are given in the table 1, columns 2, 3, 4, and 5. The agreement among these sets is remarkably good and well within the limits of standard deviation for each set. The precision for each of the sets is much better than could be obtained on the same size samples by conventional gravimetric or titrimetric methods.

It is apparent from the examination of the data that solution B of sodium chloride was increasing in concentration with time (fig. 1) even though both solutions were kept tightly closed in the ground glass stoppered bottles in water-vapor saturated bell-jars. In the case of solution A, this effect is not as pronounced as in the case of solution B. Two reasons account for this behavior. Firstly, the volume of solution A was 1,000 ml, while the volume of B was 200 ml. Thus for a given amount of water lost, the concentration change would be amplified by the factor of 5 in solution B over that of solution A. Secondly, the standard deviation for 1 meq samples is four times larger than for 4 meq samples; thus a trend in concentration change would be marked more in the case of solution A.

An equation of the form $A=A_0+bt$ was fitted to the data of solution B by the method of least squares to express the assay of solution at any time since the time of preparation. In this equation A is assay at any time, t, A_0 is the assay of this solution at the time of preparation, b is the slope of this line expressed in percent day^{-1} and t is time elapsed since the preparation of solution in days. The solution of the above equation yields 0.00150 percent·day^{-1} for the slope b of this line, and 99.996 percent for A_0 as indicated at the bottom of column 3, table 1. This value for the assay is in excellent agreement with both the expected value and the assays of the solid weighed samples of the same material.

5. Titration of Sodium Bromide

5.1. Procedure

The sodium bromide used for these experiments was a reagent grade salt. It was dried at 110° C and stored in a desiccator for use without any preliminary purification. The samples were weighed out as solid NaBr in the same manner as the solid NaCl samples.

5.2. Results

Two sample sizes, 1 meq and 4 meq, were investigated as in the case of NaCl and the results are given in columns 6 and 7 of table 1. The average value for the assay in both cases is in excellent agreement. The value of the assay appears to be 0.17 percent too high and undoubtedly is caused by the presence of chloride impurity since the amount of chloride in this salt is known to be of the order of 0.2 percent by weight. The standard deviations

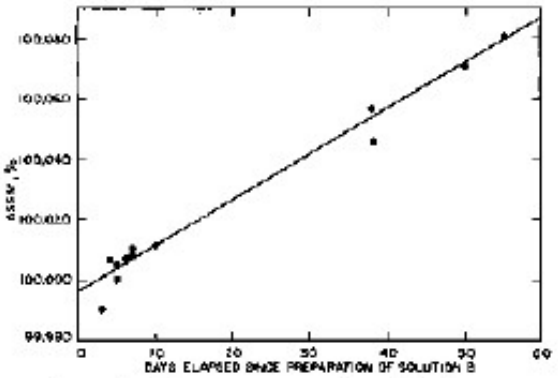


FIGURE 1. *Change of assay of solution B with time.*

for both the larger and the smaller samples are of the same order of magnitude as in the case of sodium chloride, 0.038 percent for 1 meq and 0.009 percent for 4 meq samples.

6. Titration of Potassium Iodide

6.1. Procedure

The potassium iodide was a reagent grade salt which was not subjected to any further purification. It was dried at 110 °C and stored in a desiccator before weighing. The choice of the potassium salt over sodium was made because sodium iodide is a very strongly hygroscopic material, which impairs accurate weighings.

In the vicinity of the end point of iodide titrations, the indicator current exhibited three inflection points, probably due to strong adsorption of the silver ion after the concentration of the latter reaches certain critical values. This, of course, indicated that several equilibria are to be satisfied, which brings in an uncertainty, or at least a doubt in the experimenter's mind as to the time to allow for equilibrium to establish. The problem was circumvented by the addition of 1 ml of 0.01 *M* solution of NaBr just as this end-point phenomenon occurred. The solution which was added was standardized previously by the coulometric technique and the number of milliequivalents in a 1-ml aliquot were subtracted from the total number of milliequivalents found in the sample. By this technique one in fact is determining the iodide by observing the bromide end point. In order to make the end point of the titration equivalent to the end point of the pretitration, a small amount of the same NaBr solution was added before the pretitration.

6.2. Results

The results for titration of 1 and 4 meq samples of potassium iodide are shown in columns 8 and 9 of table 1. Here again the precision for each set is of the same order of magnitude as in the case of the other two halides. The standard deviations for 1 and 4 meq samples are 0.030 and 0.007 percent

respectively. The mean value of the assay is larger for larger samples which can be caused by the adsorption of silver ions on the silver iodide precipitate.

7. Discussion

This work, similarly to the previous communication of the acidimetric titrations, shows the precise nature of coulometric titrations, with the attractive feature of utilizing a titrant the amount of which is based upon physical measurements rather than chemical standards of reference.

Needless to say, the experimenter must exercise extreme control over many factors such as weighing, delivery of sample, preparation of sample, current control, i.e., all factors which affect the precision and accuracy of any chemical analysis.

One factor which is especially important in these titrations and may very well apply to other precipitation titrations with amperometric end point detection, is the interference of the precipitate with the indicator electrode system. It was found that with large samples, the heavy precipitate which is formed may accumulate on the indicator electrodes, and in several instances it was found to form a bridge between the indicator anode and the indicator cathode. Such occurrence impairs the sensitivity of the indicator system by lowering the slope of the indicator current line. This condition, however, was simply eliminated by tapping the indicator electrodes before taking the final indicator current readings, to loosen the adhering precipitate.

At no time did the indicator current curves resemble those described by Lingane [9], even though the applied emf across the two indicator electrodes was 50 mv as he suggested. In all cases the indicator current was high before the end point, decreased as the end point was approached, passed through a minimum in the vicinity of the end point, and became a straight line function of the generated silver ion after the end point (fig. 2).

In view of the fact that a potential difference of only 50 mv was applied across indicator electrode system, it is very difficult to believe that a high indicator current before the end point was caused by the reduction of hydrogen ion at the indicator cathode. It may be explained by the reduction of the colloidal silver halides or silver halide complexes, since it is well known that silver chloride is appreciably soluble in high concentrations of chloride ion.

The pretitration procedure was devised to minimize uncertainty in the end-point location due to the absence of a well-defined residual current. By this technique the silver-halide equivalency is obtained from the difference between the end points, similarly determined, so that errors tend to cancel.

8. Conclusions

It has been shown that chlorides, bromides, and iodides can be titrated with high degrees of precision by coulometrically generated silver ion. In the case of sodium chloride, it has been shown that this method is accurate as well as precise. In the course of this work it has also been shown that it is rather difficult to maintain solutions of constant concentration. In working with solutions one is obliged to determine the rate at which the solution composition is changing to permit extrapolation of composition—time equation to time—0.

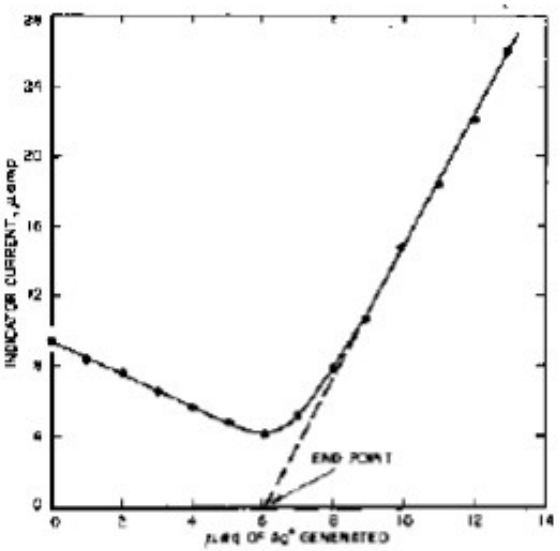


FIGURE 2. *Typical end-point determination.*

The authors are grateful to T. A. Willke of the Statistical Engineering Section for help in the statistical analysis of the data and especially for the statistical treatment of the data obtained for the sodium chloride solutions.

9. References

[1] W. R. Shields, T. J. Murphy, E. L. Garner, and V. H. Dibeler, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1519 (1962).
[2] J. J. Lingane, Anal. Chem. **26**, 622 (1954).
[3] R. L. Kowalkowski, J. H. Kennedy, and P. S. Farrington, Anal. Chem. **26**, 628 (1954).
[4] D. D. De Ford and H. Hura, Anal. Chem. **28**, 727 (1956).
[5] E. P. Przybylowicz and L. B. Rogers, Anal. Chem. **28**, 799 (1956).
[6] J. K. Taylor and S. W. Smith, J. Research NBS **63A** (Phys. and Chem.) No. 2, 153 (1959).
[7] D. N. Craig, J. I. Hoffman, C. A. Law and W. J. Hamer, J. Research NBS **64A** (Phys. and Chem.), No. 5, 381 (1960).
[8] D. N. Craig, C. A. Law and W. J. Hamer, J. Research NBS **64A** (Phys. and Chem.), No. 1, 137 (1960).
[9] J. J. Lingane, Electroanalytical Chemistry (Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y., 1958).

(Paper 67A1-192)

제2절 관련 규격

1. ISO 9297:1989(E) Water quality - Determination of Chloride - Sliver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method).

Water quality — Determination of chloride — Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)

1 Scope

1.1 Application range

This International Standard specifies a titration method for the determination of dissolved chloride in water. The method is applicable to the direct determination of dissolved chloride in concentrations between 5 mg/l and 150 mg/l. The working range may be extended to 400 mg/l by using a burette of larger capacity or by sample dilution. Due to many interferences the method is not applicable to heavily polluted waters of low chloride content.

1.2 Interferences

Normal concentrations of common constituents of ground water, surface water and potable water do not interfere with the determination.

The following substances interfere with the method

— Substances forming insoluble silver compounds, such as bromides, iodides, sulfides, cyanides, hexacyanoferrates(II) and hexacyanoferrates(III). If necessary, bromide and iodide ions shall be determined separately, and the result of the chloride determination corrected accordingly.

— Compounds forming complexes with silver ions, such as ammonium and thiosulfate ions.

— Compounds which will reduce chromate ions, including iron(II) and sulfite ions.

The interferences mentioned above will lead to high chloride values.

Highly coloured or turbid solutions may obscure the end point, for example hydrated iron oxide.

Table 1 — Interferences

Substance	Amount interfering mg/l
Br^-	3
I^-	5
S^{2-}	0,5
CN^-	1
$Fe(CN)_6^{4-}$	2
$Fe(CN)_6^{3}$	2
NH_4^+	100
$S_2O_3^{2-}$	200
SO_3^{2-}	70
SCN^-	3
CrO_4^{2}	1 000
PO_4^{3-}	25

Table 1 gives a summary of the concentrations of interfering compounds, in milligrams per litre, that give an increase of approximately 2 % in the result when in the presence of 70 mg/l of chloride.

2 Normative references

The following standards contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this International Standard. At the time of publication, the editions indicated were valid. All standards are subject to revision, and parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the standards indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

2017-11-29, 대윤계기산업(주)에 라이센스를 부여하며 불법 복사 및 무단 배포를 금합니다.

ISO 385-1:1984, *Laboratory glassware — Burettes — Part 1: General requirements.*

ISO 5667-1:1980, *Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes.*

ISO 5667-2:1982, *Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques.*

ISO 5667-3:1985, *Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.*

ISO 5725:1986, *Precision of test methods — Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests.*

3 Principle

Reaction of chloride with added silver ions to form insoluble silver chloride which precipitates quantitatively. Addition of a small excess of silver ions to form a red brown silver chromate with chromate ions that have been added as an indicator. This reaction is used for indicating the end-point. The pH is maintained in the range of 5 to 9,5 throughout the titration in order to allow precipitation.

4 Reagents

NOTE 1 All silver compounds and solutions are sensitive to light. Silver salts temporarily stain the skin brown.

Use only reagents of recognized analytical grade and only distilled water or water of equivalent purity.

4.1 Silver nitrate, standard volumetric solution, $c(AgNO_3) \approx 0{,}02$ mol/l.

Dissolve 3,397 4 g of silver nitrate ($AgNO_3$), previously dried at 105 °C in water and dilute to 1 000 ml in a one-mark volumetric flask.

If stored in the dark in a brown glass bottle with glass stoppers, the solution is stable for several months. The solution is standardized against 10 ml sodium chloride standard reference solution (diluted to 100 ml) using the procedure given in 6.1, however, there is no need for pH adjustment.

4.2 Potassium chromate, indicator, 100 g/l solution. Dissolve 10 g of potassium chromate (K_2CrO_4) in water and dilute to 100 ml.

4.3 Sodium chloride, standard reference solution, $c(NaCl) = 0{,}02$ mol/l. Dissolve 1,168 8 g of sodium chloride (NaCl), previously dried at 105 °C, in water and dilute to 1 000 ml in a one-mark volumetric flask.

4.4 Nitric acid, $c(HNO_3) \approx 0{,}1$ mol/l.

Stored in a glass bottle, the solution is stable indefinitely.

4.5 Sodium hydroxide, solution, $c(NaOH) \approx 0{,}1$ mol/l.

4.6 Reagent, for improvement of the buffer capacity.

Calcium carbonate ($CaCO_3$) or sodium hydrogen carbonate ($NaHCO_3$) in powder form.

5 Apparatus

Ordinary laboratory equipment and

5.1 Burette, of capacity 25 ml, complying with ISO 385-1.

6 Procedure

For sampling and preservation of samples refer to ISO 5667-1, ISO 5667-2 and ISO 5667-3.

6.1 Titration

Pipette a test portion of 100 ml, or a smaller volume of the sample diluted to 100 ml (volume V_s), into either a white porcelain basin, or a conical flask or a beaker held against a white background.

If the pH of the sample is outside the range of 5 to 9,5, adjust the pH using nitric acid (4.4) or sodium hydroxide (4.5) as appropriate, and note the volume required.

If ammonium ions are present in the sample in concentrations exceeding 10 mg/l, adjust the pH to between 6,5 and 7.

Adjust the pH in one aliquot, then take another and, this time without measuring the pH, add the same amounts of acid/hydroxide solution.

NOTE 2 If the pH is less than 5, pH-adjustment with calcium carbonate or sodium hydrogen carbonate (4.6) is preferable. This will also improve the buffer capacity. The amount added should be chosen so that a carbonate residue is left in the sample even after titration.

Add 1 ml of potassium chromate indicator solution (4.2). Titrate the solution by dropwise addition of silver nitrate solution until the colour of the solution just changes to a reddish brown (volume V_1).

After addition of one drop of sodium chloride solution (4.3), the colour should disappear.

2017-11-29, 대윤계기산업(주)에 라이센스를 부여하며 불법 복사 및 무단 배포를 금합니다.

Use the titrated sample treated with sodium chloride solution for comparison with the next titrations.

Where the titrant volume exceeds 25 ml, repeat the determination using a larger capacity burette or a smaller test portion volume.

6.2 Blank test

Titrate a blank solution as described in 6.1, using 100 ml of water instead of the test sample.

The blank value should not exceed 0,2 ml of 4.1. Otherwise check the purity of the water.

7 Expression of results

7.1 Calculation

The chloride content, ρ_{Cl}, in milligrams per litre, is given by the formula

$$\rho_{Cl} = \frac{(V_s - V_b) \cdot c \cdot f}{V_a}$$

where

ρ_{Cl} is the concentration, in milligrams per litre, of chloride;

V_a is the volume, in millilitres, of the test sample (maximum 100 ml; dilutions must be taken into account);

V_b is the volume, in millilitres, of the silver nitrate solution used for the titration of the blank;

V_s is the volume, in millilitres, of the silver nitrate solution (4.1) used for the titration of the sample;

c is the actual concentration, expressed in moles of $AgNO_3$ per litre, of the silver nitrate solution;

f is the conversion factor, $f = 35\,453$ mg/mol.

Report the result to the nearest 1 mg/l, giving three significant figures only.

7.2 Precision

The precision of the method is given in table 2.*)

8 Test report

The test report shall include the following information:

a) a reference to this International Standard;

b) all information necessary for a complete identification of the sample;

c) the results and the method of expression used;

d) details of any operations not included in this International Standard or regarded as optional, together with any circumstances that may have affected the results.

*) Values taken from an interlaboratory trial carried out in Germany, F.R., in 1983 in accordance with ISO 5725, except that the method to reject outliers was different

2017-11-29, 대윤계기산업(주)에 라이센스를 부여하며 불법 복사 및 무단 배포를 금합니다.

Table 2 — Precision data

Sample	L	N	x mg/l	$\bar{x}$ mg/l	σ_r mg/l	CV_r %	σ_R mg/l	CV_R %
Drinking water	11	44	12,57	12,75	0,213	1,7	0,572	4,6
Drinking water, with chloride ions added	9	36	63,79	64,20	0,372	0,6	0,787	1,2
Municipal waste water	10	39	106,4	106,6	0,676	0,6	1,287	1.2

where

L is the number of laboratories;

x is the true value;

σ_R is the reproducibility standard deviation;

σ_r is the repeatability standard deviation;

N is the number of values;

$\bar{x}$ is the mean value;

CV_R is the reproducibility variation coefficient;

CV_r is the repeatability variation coefficient.

UDC 556.114:543.243:546.131

Descriptors: water, quality, chemical analysis, determination of content, chlorides, volumetric analysis.

Price based on 4 pages

2017-11-29, 대윤계기산업(주)에 라이센스를 부여하며 불법 복사 및 무단 배포를 금합니다.

2. ASTM C 1152 Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete.

Designation: C 1152/C 1152M – 03

Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete[1]

This standard is issued under the fixed designation C 1152/C 1152M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method[2] provides procedures for the sampling and analysis of hydraulic-cement mortar or concrete for chloride that is acid soluble under the conditions of test. In most cases, acid-soluble chloride is equivalent to total chloride.

1.2 The text of this standard references notes and footnotes that provide explanatory information. These notes and footnotes shall not be considered as requirements of this standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

1.4 The values stated in either SI units or inch-pound units are to be regarded separately as standard. Within the text, the inch-pound units are shown in brackets. The values stated in each system are not exact equivalents; therefore, each system shall be used independently of the other.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:* [3]

C 42/C 42M Test Method for Obtaining and Testing Drilled Cores and Sawed Beams of Concrete

C 114 Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials

C 702 Practice for Reducing Field Samples of Aggregate to Testing Size

C 823 Practice for Examination and Sampling of Hardened Concrete in Constructions

C 1084 Test Method for Portland-Cement Content of Hardened Hydraulic-Cement Concrete

D 1193 Specification for Reagent Water

E 11 Specification for Wire-Cloth Sieves for Testing Purposes

3. Significance and Use

3.1 The amount of acid-soluble chloride in most hydraulic-cement systems is equal to the total amount of chloride in the system. However, some organic substances that may be introduced into mortar or concrete contain chloride that is initially acid-insoluble that can eventually ionize and thus become acid-soluble or water-soluble after a period of exposure in the very alkaline cement system.

3.2 Sulfides are known to interfere with the determination of chloride content. Blast-furnace slag aggregates and cements contain sulfide sulfur in concentrations that can cause such interference and produce erroneously high test results. Treatment with hydrogen peroxide, as discussed in Test Methods C 114, is used to eliminate such interference.

4. Apparatus

4.1 *Sampling Equipment*

4.1.1 The apparatus required for obtaining samples by coring or sawing is described in Test Method C 42/C 42M.

4.1.2 Use the following apparatus for sampling by drilling (pulverization):

4.1.2.1 *Rotary Impact Drill* and drill or pulverizing bits of sufficient diameter to provide a representative sample of sufficient size for testing.

4.1.2.2 *Spoon* or other suitable means to remove pulverized sample material from drill hole without contamination.

4.1.2.3 *Sample Containers* capable of maintaining samples in an uncontaminated state.

4.2 *Sample Processing Apparatus*—The apparatus required for processing samples shall be chosen for its suitability for the purposes of the investigation, and frequently includes a concrete saw and one or more pulverizers.

4.2.1 Samples more than 25 mm (1 in.) in maximum dimension shall be reduced in size by use of a jaw crusher or broken into smaller pieces by hammering carefully to avoid loss of smaller pieces.

---

[1] This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C09 on Concrete and Concrete Aggregates and is the direct responsibility of Subcommittee C09.69 on Miscellaneous Tests.

Current edition approved Dec. 1, 2003. Published January 2004. Originally approved in 1990. Last previous edition approved in 1997 as C 1152 – 97.

[2] This test method is based on a report by Clear, K. C., and Harrigan, E. T., "Sampling and Testing for Chloride Ion in Concrete," Report No. FHWA-RD77-85, Federal Highway Administration, Washington, DC, Aug. 1977 (Available as PB 275-428/AS National Technical Information Services).

[3] For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

4.2.2 Crush particles less than 25 mm (1 in.) in maximum dimension using a rotating puck grinding apparatus, or by using a disk pulverizer, or mortar and pestle operated to restrict to negligible levels the loss of fine particles.

4.2.3 *Sieve*, 850-µm [No. 20], which shall comply with Specification E 11.

4.3 *Chloride Determination*

4.3.1 *Balance*, shall be capable of reproducing results within 0.0002 g with an accuracy of ± 0.0002 g. Direct-reading balances shall have a sensitivity not exceeding 0.0001 g. Conventional two-pan balances shall have a maximum sensibility reciprocal of 0.0003 g. Any rapid weighing device that may be provided, such as a chain, damped motion, or heavy riders, shall not increase the basic inaccuracy by more than 0.0001 g at any reading and with any load within the rated capacity of the balance.

4.3.2 *Stirrer*, magnetic variable speed, with a TFE-fluorocarbon coated magnetic stirring bar.

4.3.3 *Chloride, Silver/Sulfide Ion Selective Electrode*, or a silver billet electrode coated with silver chloride (see Note 1) with an appropriate reference electrode.

4.3.4 *Potentiometer*, with millivolt scale readable to 1 mV or better. A digital readout is preferred but not required.

NOTE 1—See Note 67 of Test Methods C 114 for a discussion of suitable electrodes and coating methods.

4.4 *Glazed Paper*—Paper to which fine particles do not adhere, for use as described in 7.1.

5. Reagents

5.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society[4]. Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

5.1.1 *Sodium Chloride* (NaCl).

5.1.2 *Silver Nitrate* ($AgNO_3$).

5.1.3 *Potassium Chloride* (KCl), (required for silver billet electrode only).

5.1.4 *Reagent Water* conforming to the requirements of Specification D 1193 for Type III reagent water.

5.1.5 *Sodium Chloride, Standard Solution* (0.05 N NaCl)—Dry sodium chloride at 105 to 110°C to a constant mass. Weigh 2.9222 g of dried reagent. Dissolve in water and dilute to exactly 1 L in a volumetric flask and mix thoroughly. This solution is the standard and requires no further standardization.

5.1.6 *Silver Nitrate, Standard Solution* (0.05 N ($AgNO_3$))—Dissolve 8.4938 g of silver nitrate in water. Dilute to 1 L in a volumetric flask and mix thoroughly. Standardize against 5.00 mL of standard 0.05 N sodium chloride solution diluted to 150 mL with water following the titration test method given in 8.1 beginning with the second sentence. The exact normality shall be calculated from the average of three determinations as follows:

$$N = 0.25/V, \text{ where:}$$

N = normality of $AgNO_3$ solution,
0.25 = milliequivalents NaCl (5.0 × 0.05 N), and
V = volume of $AgNO_3$ solution, mL.

Commercially available standard solutions may be used provided the normality is checked according to the standardization procedure.

5.1.7 *Methyl Orange Indicator*—Prepare a solution containing 2 g of methyl orange per litre of 95 % ethyl alcohol.

5.1.8 *Nitric Acid* (1+1).

5.1.9 *Hydrogen Peroxide* (30 %).

6. Sampling

6.1 Select the sample per Practice C 823 or as required for the purpose of the investigation.

6.1.1 Because of the small nominal maximum size of the aggregate in a mortar, pieces of mortar having a mass of 10 g or more will be representative of a rather large volume of mortar.

6.1.2 Take concrete cores in accordance with Test Method C 42/C 42M unless otherwise specified.

NOTE 2—Concrete cores taken in accordance with Test Method C 42/C 42M may be cut longitudinally to provide a 12-mm [½-in.] thick section generally representative of the core, or cut laterally into 12-mm [½-in.] thick disks representative of the concrete core at various depths. Concrete farthest from a surface into which chloride has penetrated often provides chloride data close to that of the originally placed fresh concrete. The cooling water from core cutting may dissolve some of the chloride.

6.1.3 Powdered concrete obtained by use of a rotary impact drill is frequently used in determining chloride concentration with depth in bridge decks, pavements, etc. Such samples may be unrepresentative, especially when the nominal maximum coarse aggregate size is 25 mm [1 in.] or more. Thus, several such samples should be combined, or the data used with care. Procedures for this method of sampling are as follows:

6.1.3.1 Using the rotary impact drill, drill perpendicular to the concrete surface or parallel to the axis of a cored specimen to a specified depth or a depth sufficient to obtain a representative sample of at least 20 g of powdered material. To prevent sample contamination, avoid contact of sample with hands and other sources of perspiration. All sampling tools shall be cleaned and then rinsed with ethyl alcohol and dried prior to each sampling operation. No lubricants shall be used during drilling.

6.1.3.2 Transfer powdered sample into sample container using a spoon or other suitable means.

7. Sample Preparation

7.1 Pulverize the sample so that all the material will pass a 850-µm [No. 20] sieve. Thoroughly blend the material by coning as described in Practice C 702 from one glazed paper to another at least 10 times.

[4] *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmaceutical Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

8. Procedure

8.1 Select a sample having a mass of approximately 10 g. Determine the mass of the sample to the nearest 0.01 g and introduce into a 250-mL beaker. Use the reference method for chloride given in Test Methods C 114.

9. Calculation

9.1 Calculate percent chloride by mass of mortar or concrete to the nearest 0.001 % as follows:

$$C1, \% = 3.545\ [(V_1 - V_2)\ N]\ W,$$ where:

V_1 = millilitres of 0.05 N $AgNO_3$ solution used for sample titration (equivalence point),
V_2 = millilitres of 0.05 N $AgNO_3$ solution used for blank titration (equivalence point),
N = exact normality of 0.05 N $AgNO_3$ solution,
W = mass of sample, g.

9.2 Other useful measures of chloride concentration can be obtained as follows:

9.2.1 For calculating kilograms of chloride per cubic metre [pounds of chloride per cubic yard] of concrete (see Note 3), multiply percent chloride by $D_1/100$ or $D_2/100$ to the nearest 0.1 kg/m^3[lb/yd^3], where:

D_1 = oven dry density as determined in the section on Concrete Density in Test Method C 1084, kg/m^3[lb/yd^3].
D_2 = saturated-surface-dry density as determined in the section on Concrete Density in Test Method C 1084, kg/m^3[lb/yd^3].

Report which density was used in the calculation.

NOTE 3—In the case of drilled samples or where the actual density can not be determined: U = density of mortar or concrete, kg/m^3[lb/yd^3]. The air dry density of normal weight concrete for most purposes can be assumed to be 2263 kg/m^3[3815 lb/yd^3].

9.2.2 For calculating percent chloride by mass of cement, multiply percent chloride by $100/P$, where:

P = percent cement by mass in the mortar or concrete, as known or determined in accordance with Test Method C 1084.

9.2.3 For calculating equivalent flake calcium chloride (calcium chloride dihydrate) concentrations, multiply percent chloride by 2.07.

10. Precision and Bias

10.1 *Precision*[5]

10.1.1 The single laboratory standard deviation has been found to be 0.0015 % chloride (*a*). Therefore, results of two properly conducted tests in the same laboratory on the same material should not differ by more than 0.0042 % (*b*).

10.1.2 The multilaboratory standard deviation has been found to be 0.0021 % (*a*). Therefore, results of two properly conducted tests from two different laboratories on samples of the same material should not differ by more than 0.0059 % (*b*).

NOTE 4—The numbers (*a*) and (*b*) represent, respectively, the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies to tests of samples prepared and ground by a single laboratory. For this reason, test results will vary depending upon the method of obtaining the sample and the size of the sample before it is crushed and reduced to pass the 850-μm [No. 20] sieve, or pulverized. The effect may be small for large concrete cores or from mortars sectioned vertically to appreciable for large aggregate concretes sampled by rotary impact drilling with small diameter drills.

10.2 *Bias*—Since there is no accepted reference material suitable for determining the bias for the procedure in this test method, no statement on bias is being made.

[5] A copy of the research report used to develop the precision statement is available from ASTM Headquarters. Request RR:C9-1003.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

3. ASTM C 1218 Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete.

Designation: C 1218/C 1218M – 99

Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete[1]

This standard is issued under the fixed designation C 1218/C 1218M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method provides procedures for the sampling and analysis of hydraulic-cement mortar or concrete for chloride that is water soluble under the conditions of test.

1.2 The text of this standard references notes and footnotes that provide explanatory information. These notes and footnotes shall not be considered as requirements of this standard.

1.3 The values stated in either SI units or inch-pound units are to be regarded separately as a standard. Within the text, the inch-pound units are shown in brackets. The values stated in each system are not exact equivalents; therefore, each system shall be used independently of the other.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

C 42 Test Method for Obtaining and Testing Drilled Cores and Sawed Beams of Concrete[2]

C 114 Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement[3]

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials[2]

C 823 Practice for Examination and Sampling of Hardened Concrete in Construction[2]

C 1084 Test Method for Portland-Cement Content of Hardened Hydraulic Concrete[2]

D 1193 Specification for Reagent Water[4]

E 11 Specification for Wire-Cloth Sieves for Testing Purposes[2]

E 832 Specification for Laboratory Filter Papers[5]

3. Significance and Use

3.1 Water-soluble chloride, when present in sufficient amount, is capable of leading to initiation or acceleration of the corrosion of metals, such as steel, embedded in or contacting a cement system such as mortar, grout, or concrete. Thus, its determination shall be required to evaluate the potential of a cement system for undergoing such reactions or to investigate cement systems where such reaction has already occurred. However, it must be recognized that water-soluble chloride determined at some particular time in the life of a cement system is capable of being substantially different than that at another time; for example, the service environment is capable of resulting in a higher water-soluble chloride content due to changes in solubility or a lower one due to leaching.

3.1.1 Test conditions are capable of affecting water-soluble chloride determinations. Take caution when comparing results from this test method with those from other test methods.

3.2 Sulfides are known to interfere with the determination of chloride content. Blast-furnace slag aggregates and cements contain sulfide sulfur in concentrations that are capable of such interference and produce erroneously high test results. Treatment with hydrogen peroxide, as discussed in Test Methods C 114, is used to eliminate such interference.

3.3 There are aggregates that contain chloride that is not available for corrosion. Such chloride will be detected by use of this test method.[6]

4. Apparatus

4.1 *Sampling Equipment:*

4.1.1 The apparatus required for obtaining samples by coring or sawing is described in Test Method C 42.

4.1.2 Use the following apparatus for sampling by drilling (pulverization):

4.1.2.1 Rotary impact drill and drill or pulverizing bits.

4.1.2.2 Spoon or other suitable means to collect without contamination pulverized sample material produced by drilling.

4.1.2.3 Sample containers capable of maintaining samples in an uncontaminated state.

4.2 *Sample Processing Apparatus*—The apparatus required for processing samples shall be chosen for its suitability for the purposes of the investigation, and frequently includes a concrete saw and one or more pulverizers.

---

[1] This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C-9 on Concrete and Concrete Aggregates and is the direct responsibility of Subcommittee C09.69 on Miscellaneous Tests.

Current edition approved July 10, 1999. Published September 1999. Originally published as C 1218 – 92. Last previous edition C 1218 – 97.

[2] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02.

[3] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.01.

[4] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 11.01.

[5] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 14.02.

[6] For more information see "The Determination of the Chloride Content of Concrete," by Brian B. Hope, John A. Page and John S. Poland, *Cement and Concrete Research*, Volume 15, Number 5, Pergamon Press, New York, September 1985, pp. 863–870.

Copyright © ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

4.2.1 Samples more than 25 mm [1 in.] in maximum dimension shall be reduced in size by use of a jaw crusher or broken into smaller pieces by hammering carefully to avoid loss of smaller pieces.

4.2.2 Crush particles less than 25 mm [1 in.] in maximum dimension using a rotating-puck grinding apparatus, or by using a disc pulverizer, or mortar and pestle operated to restrict to negligible levels the loss of fine particles.

4.2.3 The 850-µm [No. 20] sieve shall comply with Specification E 11.

4.3 The apparatus required for the chloride determination step is given as the reference test method for chloride in Test Methods C 114.

4.4 Glazed paper to minimize adherence of fine particles for use as described in 7.1.

5. Reagents

5.1 The reagents required for the chloride determination are given in the reference test method for chloride of Test Methods C 114.

6. Sampling

6.1 Select the sample as required for the purpose of the investigation (Note 1).

NOTE 1—Because of the small nominal maximum size of the aggregate in a mortar, pieces of mortar having a mass of at least 10 g will be more representative of a much larger volume of mortar than would an equivalently sized sample of concrete. Practice C 823 may be used as a guide for sampling.

6.1.1 Take concrete cores in accordance with Test Method C 42 unless otherwise specified (Note 2):

NOTE 2—Concrete cores taken in accordance with Test Method C 42 may be cut longitudinally to provide a 12-mm [½-in.] thick section generally representative of the core, or cut laterally into 12-mm [½-in.] thick discs representative of the concrete core at various depths. Experience has shown that the cooling water from core cutting will not dissolve a significant amount of the chloride.

6.1.2 Powdered concrete obtained by use of a rotary impact drill is frequently useful in determining chloride concentration with depth in bridge decks and pavements. When the nominal maximum coarse aggregate size is 25 mm [1 in.] or more such samples are unrepresentative. The data must be used with care or several samples combined. Procedures for this method of sampling are as follows:

6.1.2.1 Using the rotary impact drill, drill perpendicular to the concrete surface or parallel to the axis of a cored specimen to a specified depth or a depth sufficient to obtain a representative sample of at least 20 g of powdered material. To prevent sample contamination, avoid contact of sample with hands and other sources of perspiration. Clean all sampling tools prior to each sampling operation (Note 3). Do not use lubricants during drilling.

NOTE 3—Sampling tools may be cleaned with a brush, cloth, ethyl alcohol rinse, water rinse, or other method that will not contaminate the sample.

6.1.2.2 Transfer powdered sample into the sample container using a spoon or other suitable means.

7. Sample Preparation

7.1 Pulverize the sample so that all the material will pass a 850-µm [No. 20] sieve. Thoroughly blend the material by transferring it from one glazed paper to another at least ten times.

8. Procedure

8.1 Select a sample having a mass of approximately 10 g. Weigh the sample to the nearest 0.01 g and place it into a 250-mL beaker. Add 50 ± 1 mL of reagent water meeting Specification D 1193, cover with a watch glass, bring to a boil and boil for 5 min. Allow to stand 24 h. Filter by gravity or suction through a fine-texture, Type II, Class G filter paper of Specification E 832. Transfer the filtrate to a 250-mL beaker. Add 3 ± 0.1 mL of (1:1) nitric acid and add 3 ± 0.1 mL of hydrogen peroxide (30 % solution) to the filtrate. Cover the beaker with a watch glass and allow to stand for 1 to 2 min. Heat the covered beaker rapidly to boiling. Do not allow to boil for more than a few seconds. Remove from hot plate (Note 4). Proceed in accordance with the reference test method for chloride of Test Methods C 114, starting with the procedure that follows removal of the sample from the hot plate in Test Methods C 114.

NOTE 4—It is important to keep the beaker covered during heating and digestion to prevent the loss of chloride by volatilization.

9. Calculation

9.1 Calculate percent chloride by mass of mortar or concrete, by the reference test method for chloride given in Test Methods C 114.

9.2 Other useful measures of chloride concentration can be obtained as follows:

9.2.1 For calculating kilograms of chloride per cubic meter [pounds of chloride per cubic yard] of concrete, multiply percent chloride by $D_1/100$ or $D_2/100$,

where:

D_1 = oven-dry density as determined in the section on Concrete Density in Test Method C 1084, kg/m^3[lb/yd^3].

D_2 = saturated-surface-dry density as determined in the section on Concrete Density in Test Method C 1084, kg/m^3[lb/yd^3].

The report must state which density is used in the calculation.

9.2.2 For calculating percent chloride by mass of cement, multiply percent chloride by $100/P$,

where:

P = percent cement by mass in the mortar or concrete, as known or determined in accordance with Test Method C 1084.

10. Precision and Bias

10.1 *Precision*[7]—This precision statement is based on samples passing a 600-µm [No. 30] sieve instead of an 850-µm

[7] Data used to develop this precision statement are available from ASTM headquarters. Request RR: C9-1003.

[No. 20] sieve and on a 1 min boil instead of a 5 min boil.

NOTE 5—It is the opinion of the committee that this difference in procedure should not significantly influence the precision beyond what is presented here.

10.1.1 The single-laboratory standard deviation has been found to be 0.0013 % chloride by mass of mortar or concrete.[8] Therefore, results of two properly conducted tests in the same laboratory on the same material are not expected to differ by more than 0.0037 %.

10.1.2 The multilaboratory standard deviation has been found to be 0.0037 % chloride by mass of mortar or concrete.[8] Therefore, results of two properly conducted tests from two different laboratories on samples of the same material are not expected to differ by more than 0.0106 %.[8] (Note 6).

NOTE 6—This precision statement applies to tests of samples prepared and ground by a single laboratory. Test results of concrete construction will vary depending upon the method of obtaining the sample and the size of the sample before it is crushed and reduced to pass the 850-μm [No. 20] sieve or pulverized.

10.2 *Bias*—The procedure in this test method has no bias because the value of water-soluble chloride is defined by the procedure.

11. Keywords

11.1 chloride; chloride content; concrete; mortar; water-soluble chloride

[8] These numbers represent, respectively, the (1s) and (d2s) limits as described in Practice C 670.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (http://www.astm.org).

제3절 관련 특허

1. 일본등록특허 3792981 B2, “염소 농도 측정 장치“, 2006. 04. 14.

(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3792981号
(P3792981)
(45)発行日　平成18年7月5日(2006.7.5)　(24)登録日　平成18年4月14日(2006.4.14)

(51)Int.Cl.　F I
G01N 27/416 (2006.01)　G01N 27/46 316Z
C25D 21/12 (2006.01)　C25D 21/12 D
G01N 27/26 (2006.01)　G01N 27/26 381B
G01N 27/26 381D

請求項の数 3　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2000-80144(P2000-80144)
(22)出願日　平成12年3月22日(2000.3.22)
(65)公開番号　特開2001-264290(P2001-264290A)
(43)公開日　平成13年9月26日(2001.9.26)
審査請求日　平成15年6月24日(2003.6.24)

(73)特許権者　000207551
大日本スクリーン製造株式会社
京都府京都市上京区堀川通寺之内上る４丁目天神北町１番地の１
(74)代理人　100087701
弁理士　稲岡　耕作
(74)代理人　100101328
弁理士　川崎　実夫
(72)発明者　市枝　信之
京都市上京区堀川通寺之内上る４丁目天神北町１番地の１　大日本スクリーン製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】塩素濃度測定装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

メッキ液中に含まれている塩素の濃度を測定する塩素濃度測定装置において、

メッキ液を収容する収容器と、

前記収容器内に配置される対極と、

前記収容器内に配置される作用電極と、

前記収容器内に配置される基準電極と、

前記基準電極に対する前記作用電極の電位が所定の電位になるように、前記作用電極と前記対極との間に電流を流す電源と、

前記作用電極と前記対極との間に流れた電流値に基づいて、メッキ液の塩素濃度を求める制御手段と、

を備え、

前記制御手段は、前記基準電極に対する前記作用電極の電圧を掃引すべく前記電源を制御する手段と、前記電圧の掃引時に前記作用電極と前記対極との間に流れる電流値を記録する記録手段と、塩素濃度が異なる複数の較正用メッキ液について前記記録手段によって記録される電流値と塩素濃度との相関を記録する相関記録手段と、この相関記録手段によって記録された相関に基づいて作成される較正曲線を記憶する手段と、塩素濃度が未知のメッキ液について前記記録手段によって記録される電流値および前記較正曲線に基づいて当該メッキ液の塩素濃度を求める手段とを含む

ことを特徴とする塩素濃度測定装置。

【請求項２】
請求項１に記載の塩素濃度測定装置において、
前記作用電極を回転させる駆動手段をさらに備えたことを特徴とする塩素濃度測定装置。
【請求項３】
請求項１または２に記載の塩素濃度測定装置において、
前記作用電極は、平滑な電極表面を有することを特徴とする塩素濃度測定装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、電解メッキ液等のメッキ液中に含まれている、遊離している塩素の濃度を測定する塩素濃度測定装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来からメッキ液中の塩素の濃度を測定する塩素濃度測定装置として、特開平８－３１３４８１号公報に記載されたものが知られている。
【０００３】
図８は、従来の塩素濃度測定装置を示す概略図である。この塩素濃度測定装置はメッキ液中の塩素の濃度を測定する２電極式の測定装置である。
【０００４】
この塩素濃度測定装置において、符号１０２はフローセルであり、このフローセル１０２の下側にはメッキ液入口１０４が形成され、横側にはメッキ液出口１０６が形成されている。フローセル１０２にはメッキ液１０８が導入されており、このメッキ液１０８には円柱形の検出極支持体１１０が浸漬されており、この検出極支持体１１０の外周面には円形の検出極（白金電極）１１２が取り付けられている。また、このメッキ液１０８には円柱形の対極支持体１１４が浸漬されており、この検出極支持体１１４の外周面には円形の対極（銀／塩化銀電極）１１６が取り付けられている。なお、符号１１８は検出極回転モータ、符号１２０は加電圧回路、符号１２２は電流計を示している。
【０００５】
フローセル１０２内は、仕切り１２４によって検出極室１２６と対極室１２８とに仕切られており、検出極室１２６内のメッキ液中には検出極洗浄用のビーズ（図示せず）が投入されている。
【０００６】
なお、従来の塩素濃度測定装置を用いて塩素の濃度を測定する場合、モータ１１８の作動によって検出極支持体１１０を回転させ、これにより検出極１１２を回転させる。そして、加電圧回路１２０によって検出極１１２と対極１１６との間に測定電圧を印加し、このとき検出極１１２と対極１１６との間に流れる測定電流Ｉを電流計１２２で検出する。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、従来の塩素濃度測定装置では、対極（銀／塩化銀電極）１１６が電位の基準を与える基準（参照）極の役割を兼ねているため、電流が流れることで対極１１６の電位がずれ、正確に電位を印加することが困難である。
【０００８】
また、従来の塩素濃度測定装置では、測定電流を０．２μＡ以下に制限することで、この誤差を軽減しているが、小さい電流しか流せないといったように、測定法自体が制限を受けてしまう。さらに、例え、微弱な電流であっても繰り返し流れることで、対極（銀／塩化銀電極）１１６が劣化してしまい、銀／塩化銀電極が劣化してしまうことになる。
【０００９】
本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、銀／塩化銀電極の劣化に起因する測定誤差を排して塩素濃度の測定を正確に行える塩素濃度測定装置を提供することを目的

とする。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

上述した課題を解決するために、請求項１記載の塩素濃度測定装置は、メッキ液中に含まれている塩素の濃度を測定する塩素濃度測定装置において、メッキ液を収容する収容器と、前記収容器内に配置される対極と、前記収容器内に配置される作用電極と、前記収容器内に配置される基準電極と、前記基準電極に対する前記作用電極の電位が所定の電位になるように、前記作用電極と前記対極との間に電流を流す電源と、前記作用電極と前記対極との間に流れた電流値に基づいて、メッキ液の塩素濃度を求める制御手段と、を備え、前記制御手段は、前記基準電極に対する前記作用電極の電圧を掃引すべく前記電源を制御する手段と、前記電圧の掃引時に前記作用電極と前記対極との間に流れる電流値を記録する記録手段と、塩素濃度が異なる複数の較正用メッキ液について前記記録手段によって記録される電流値と塩素濃度との相関を記録する相関記録手段と、この相関記録手段によって記録された相関に基づいて作成される較正曲線を記憶する手段と、塩素濃度が未知のメッキ液について前記記録手段によって記録される電流値および前記較正曲線に基づいて当該メッキ液の塩素濃度を求める手段とを含むことを特徴とするものである。

また、請求項２に記載の塩素濃度測定装置は、請求項１に記載の塩素濃度測定装置において、前記作用電極を回転させる駆動手段をさらに備えたことを特徴とするものである。

【００１２】

さらに、請求項３に記載の塩素濃度測定装置は、請求項１または２に記載の塩素濃度測定装置において、前記作用電極が、平滑な電極表面を有することを特徴とするものである。

【００１３】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明に係る塩素濃度測定方法の実施の形態を説明する。

【００１４】

図１は、本発明の実施の形態に係る塩素濃度測定装置の概略構成図である。塩素濃度測定装置は、測定セル１を備えており、この測定セル１の中には硫酸銅メッキ液（以下、単にメッキ液とする）が満たされている。この測定セル１内には、対極２と、作用電極３と、基準電極４とがそれぞれ設けられている。この対極２には、銅電極（Ｃｕ）、白金電極（Ｐｔ）あるいはステンレス（ＳＵＳ）等が用いられ、作用電極３には、測定対象となるメッキ液内において不活性な任意の導電性材料、例えば白金電極（Ｐｔ）あるいは金電極（Ａｕ）が用いられ、基準電極４には銀／塩化銀電極や飽和カロメル電極が用いられている。

【００１５】

なお、作用電極３は、回転軸３１を介してモータ８に連結接続されており、このモータ８の駆動に伴ってメッキ液中において所定の回転数（例えば、２５００ｒｐｍ）で、作用電極３を回転させる。また、作用電極３は、直径５ｍｍ程度の平滑な電極表面を有している。作用電極３は、この平滑な電極表面を有しているので、対極２との間で電流を流しやすくできる。

【００１６】

対極２は配線２０を介してポテンシオスタット５と接続されており、作用電極３は配線３０を介してポテンシオスタット５と接続されており、基準電極４は配線４０を介してポテンシオスタット５と接続されている。ポテンシオスタット５は、一種の定電圧電源であり、基準電極４に対する作用電極３の電位が所定の電位になるように、必要な電流を作用電極３と対極２との間に流すものである。

【００１７】

このポテンシオスタット５は、さらに制御部６に接続されている。制御部６にはコンピュータ等が用いられ、ポテンシオスタット５から出力される電流を測定・記録する機能（記録手段としての機能）、測定された電流値と塩素濃度との相関を記録する機能（相関記

録手段としての機能）、電流値と上記相関を比較して塩素濃度を算出する機能（メッキ液の塩素濃度を求める手段としての機能）、及びポテンシオスタット５に印加する電位を指示する機能（電源を制御する手段としての機能）を有している。

【００１８】

制御部６には、さらに設定手段７が接続されている。この設定手段７は、メッキ液の塩素濃度を設定したり、任意の電位を設定したりするものである。

【００１９】

なお、メッキ液中には、塩素以外にも複数の有機物、例えば、ジプロピルジスルフィド－３，３’－スルフォン酸、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）等が含まれており、このような有機物の濃度測定においても、この塩素濃度測定装置（従来から用いられている添加物測定装置）が用いられる。有機物の濃度測定と塩素濃度測定については、いずれを先に行ってもよい。

【００２０】

次に、本発明に係る塩素濃度測定方法について説明する。

この塩素濃度測定方法は、大きく「較正曲線の作成」と「メッキ液の塩素濃度測定」との２つの段階を備えている。「較正曲線の作成」は、予め調製された複数の塩素濃度が既知であるメッキ液により、得られた電流値と塩素濃度との相関を得るものである。また、「メッキ液の塩素濃度測定」は、塩素濃度が未知であるメッキ液について「較正曲線の作成」と同じ手順で測定を行い、上記相関に基づいて、メッキ液の塩素濃度を測定するものである。以下、「較正曲線の作成」「メッキ液の塩素濃度測定」の順で説明する。

【００２１】

Ａ　較正曲線の作成

まず、較正曲線の作成工程について説明する。なお、本実施の形態では、４種類の較正用メッキ液を使用する場合で説明する。

【００２２】

較正曲線の作成においては、最初に測定セル１外の別途ビーカ等に較正用メッキ液を入れておき、この較正用メッキ液に所定の量の塩酸を加えて、十分に攪拌する。これにより、所定の塩素濃度のＮ番目の較正用メッキ液が調製される（ステップＡ－１）。Ｎ番目の較正用メッキ液の塩素濃度を設定手段７に設定する（ステップＡ－２）。設定手段７により設定されたＮ番目の較正用メッキ液の塩素濃度は制御部６に記憶される。

【００２３】

ステップＡ－１において調製されたＮ番目の較正用メッキ液を、測定セル１内に対極２と、作用電極３と、基準電極４とが十分に浸漬されるだけの量（例えば、１００ｍｌ）だけ、ビーカから測定セル１内に移しかえる（ステップＡ－３）。なお、測定される電流値には、塩素イオンの量ではなく塩素濃度が直接反映されるため、メッキ液の量は測定精度に全く影響を与えない。

【００２４】

次に、モータ８を駆動させて、作用電極３をメッキ液中で回転させる（ステップＡ－４）。この作用電極３の回転は、濃度測定中の作用電極３の表面のメッキ液の流れを一定に保つことを目的としており、そのためには、１０００ｒｐｍ以上の高速な回転にする必要がある。なお、本実施の形態においては、回転数は２５００ｒｐｍに設定されている。また、作用電極３の回転ならば、上下動や振動等のような他の方法に比べて、簡単に作用電極３を移動させることができる。

【００２５】

次に、作用電極３を回転させた状態で、基準電極４に対する作用電極３の電圧を掃引する（ステップＡ－５）。なお、掃引する電圧については、予め設定手段７から設定されており、その電圧は制御部６に記憶されている。このときの電圧掃引の測定条件は、掃引開始電圧＋５００ｍＶ、上限電圧＋１５７５ｍＶ、下限電圧－２２５ｍＶ、電圧掃引速度１００ｍＶ／ｓｅｃである。そして、図３に示すように、▲１▼第１順方向スイープ、▲２▼逆方向スイープ、▲３▼第２順方向スイープと電圧の変化パターンを三角波にする。具体

的には、▲１▼▲２▼▲３▼の電圧の変化パターンにしたがって電圧が掃引されるように、制御部６からの指示により、ポテンシオスタット５が対極２と作用電極３との間に電流を流す。このときの電流値（ｍＡ）と電圧値（ｍＶ）との関係は、図４に示すような結果となる。

【００２６】

図４に示すように、掃引開始から掃引終了までの１サイクルで、電流値（ｍＡ）と電圧値（ｍＶ）とに関連する１つの波形、すなわちサイクリックボルタモグラム（ＣＶ、以下単にＣＶと称する）が得られる（ステップＡ－６）。

【００２７】

測定されたＣＶから次式（１）で示される塩素の電極反応に起因する電流（I_{ch}）と塩素の電流を含まない部分での電流（I_{con}）とを読み取る（ステップＡ－７）。

式（１）

$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

【００２８】

具体的には、図５に示すように、測定されたＣＶから、２つの特定電位における正方向スイープ時、すなわち第１順方向スイープ時の電流を塩素の電極反応に起因する電流（I_{ch}：Ｃｈｌｏｒｉｄｅ　Ｃｕｒｒｅｎｔ）と塩素の電流を含まない部分での電流（I_{con}：Ｃｏｎｔａｍｉｎａｔｉｏｎ　ｃｕｒｒｅｎｔ）として読み取る。ここで「塩素の電極反応に起因する電流（I_{ch}）」とは、塩素の酸化反応の限界拡散電流のことをいい、「塩素の電流を含まない部分での電流（I_{con}）」とは、銅および塩素の反応が生じない電圧における電流値で、電極の酸化皮膜形成、メッキ液中の不純物の反応等によるバックグラウンド電流のことをいう。なお、このときの特定電圧は、＋１０７５ｍＶ、＋１４２５ｍＶに設定されている。

【００２９】

次に、制御部６において、読み取られた電流（I_{con}）と電流（I_{ch}）との差が、測定電流値（I_{diff}）として求められる（ステップＡ－８）。求められた測定電流値（I_{diff}）は、上述したステップＡ－２で設定手段７に設定され、制御部６に記憶されたＮ番目の較正用メッキ液の塩素濃度（μｌ／Ｌ）と対応させて制御部６に記憶しておく（ステップＡ－９）。なお、測定電流値（I_{diff}）は、読み取られた電流（I_{con}）と電流（I_{ch}）との差であるので、後述するステップＡ－１４においての較正用メッキ液の塩素濃度（μｌ／Ｌ）と測定電流値（I_{diff}）との相関の結果の精度が高くなる。

【００３０】

ステップＡ－５からステップＡ－９への電流測定の工程が終了すると、モータ７を駆動を停止させて、メッキ液中での作用電極３の回転を停止させる（ステップＡ－１０）。そして、Ｎ番目の較正用メッキ液を測定セル１から排出する（ステップＡ－１１）。これにより、Ｎ番目の較正用メッキ液の一連の処理が終了する。

【００３１】

Ｎ番目の較正用メッキ液の一連の処理が終了すると、Ｎが較正用メッキ液の数になった否かを判断する。本実施の形態においては、４種類の較正用メッキ液を使用する場合を例に挙げている、Ｎ＜４の判断を行う（ステップＡ－１２）。ステップＡ－１２において、Ｎ＜４と判断された場合には、ステップＡ－１３へ進んで、「Ｎ←Ｎ＋１」として、再度上述したステップＡ－１からステップＡ－１１の工程を行う。ステップＡ－１２において、Ｎ＜４ではないと判断された場合には、制御部６で、較正用メッキ液の塩素濃度（μｌ／Ｌ）と測定電流値（I_{diff}）との相関の結果が作成される（ステップＡ－１４）。

【００３２】

較正用メッキ液の塩素濃度（μｌ／Ｌ）と測定電流値（I_{diff}）との相関の結果は以下の通りである。

Ｎ＝１のとき　　１００μｌ／Ｌ　　３４７．５／μＡ

Ｎ＝２のとき　　１５０μｌ／Ｌ　　３７５．２／μＡ

Ｎ＝３のとき　　２００μｌ／Ｌ　　４１０．３／μＡ
Ｎ＝４のとき　　２５０μｌ／Ｌ　　４５３．１／μＡ

【００３３】

次に、この相関の結果に基づいて、図６に示すような較正曲線が求められる（ステップＡ－１５）。この較正曲線は、次式（２）のように１次関数でもよいし、次式（３）のように２次関数でもよい。

１次関数：式（２）

Ｃ＝１．４２１＊Ｉ－３８８．４０６

２次関数：式（３）

Ｃ＝－０．００４３＊Ｉ２＋４．８７２５＊Ｉ－１０７．１

（Ｃ：ＨＣｌ濃度（μｌ／Ｌ）、　Ｉ：I_{diff}／μＡ）

なお、２次関数の較正曲線の場合の方が、１次関数の較正曲線の場合よりも誤差が小さいというメリットがある。

【００３４】

この較正曲線が求められると、制御部６に記憶される（ステップＡ－１６。制御部６の較正曲線を記憶する手段としての機能）。以上により、一連の較正曲線の作成工程が終了する。

【００３５】

Ｂ　メッキ液の塩素濃度測定

次に、メッキ液の塩素濃度測定工程について説明する。塩素濃度が未知であるメッキ液の塩素濃度測定においては、最初に、測定セル１内においてメッキ液を対極２と、作用電極３と、基準電極４とが十分に浸漬されるだけの量（例えば、１００ｍｌ）だけ測定セル１内へ入れる（ステップＢ－１）。なお、後述される測定電流値には、塩素イオンの量ではなく塩素濃度が反映されるため、メッキ液の量は測定精度に全く影響を与えない。

【００３６】

次に、モータ８を駆動させて、作用電極３をメッキ液中で回転させる（ステップＢ－２）。この作用電極３の回転は、較正用メッキ液の場合と同様に、濃度測定中の電極表面のメッキ液の流れを一定に保つことを目的としており、そのためには、１０００ｒｐｍ以上の高速な回転にする必要がある。なお、本実施の形態においては、回転数は２５００ｒｐｍに設定されている。また、作用電極３の回転ならば、上下動や振動等のような他の方法に比べて、簡単に作用電極３を移動させることができる。

【００３７】

次に、作用電極３を回転させた状態で、基準電極４に対する作用電極３の電圧を掃引する（ステップＢ－３）。なお、掃引する電圧については、予め設定手段７から設定されており、その電圧は制御部６に記憶されている。このときの電圧掃引の測定条件は、較正用メッキ液の較正曲線を求めるときと同様、掃引開始電圧＋５００ｍＶ、上限電圧＋１５７５ｍＶ、下限電圧－２２５ｍＶ、電圧掃引速度１００ｍＶ／ｓｅｃである。そして、図３に示すように、▲１▼第１順方向スイープ、▲２▼逆方向スイープ、▲３▼第２順方向スイープと電圧の変化パターンを三角波にする。具体的には、▲１▼▲２▼▲３▼の電圧の変化パターンに電圧が掃引されるように、制御部６からの制御により、ポテンシオスタット５が対極２と作用電極３との間に電流を流す。このときの電流値（ｍＡ）と電圧値（ｍＶ）との関係は、図４に示すような結果となる。

【００３８】

図４に示すように、掃引開始から掃引終了までの１サイクルで、電流値（ｍＡ）と電圧値（ｍＶ）に関連する１つの波形、すなわちサイクリックボルタモグラム（ＣＶ、以下単にＣＶと称する）が得られる（ステップＢ－４）。

【００３９】

測定されたＣＶから次式（４）で示される塩素の電極反応に起因する電流（I_{ch}）と塩素の電流を含まない部分での電流（I_{con}）を読み取る（ステップＢ－７）。

式（４）

$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

【００４０】

具体的には、図５に示すように、測定されたＣＶから、２つの特定電位における正方向スイープ時、すなわち第１順方向スイープ時の電流を塩素の電極反応に起因する電流（I_{ch}：Ｃｈｌｏｒｉｄｅ　Ｃｕｒｒｅｎｔ）と塩素の電流を含まない部分での電流（I_{con}：Ｃｏｎｔａｍｉｎａｔｉｏｎ　ｃｕｒｒｅｎｔ）として読み取る。ここで「塩素の電極反応に起因する電流（I_{ch}）」とは、塩素の酸化反応の限界拡散電流のことをいい、「塩素の電流を含まない部分での電流（I_{con}）」とは、銅および塩素の反応が生じない電圧における電流値で、電極の酸化皮膜形成、メッキ液中の不純物の反応等によるバックグラウンド電流のことをいう。なお、このときの特定電圧は、＋１０７５ｍＶ、＋１４２５ｍＶに設定されている。

【００４１】

制御部６において、読み取られた電流（I_{con}）と電流（I_{ch}）との差が、測定電流値（I_{diff}）として求められる（ステップＢ－６）。求められた測定電流値（I_{diff}）は、ステップＡ－１６により記憶されている較正曲線の１次関数のＩあるいは２次関数のＩに代入され、メッキ液の塩素濃度が求められる（ステップＢ－７）。

【００４２】

ステップＢ－３からステップＢ－７の電流測定の工程が終了すると、モータ８を駆動を停止させて、メッキ液中での作用電極３の回転を停止させる（ステップＢ－８）。そして、メッキ液を測定セル１から排出する（ステップＡ－９）。これにより、メッキ液の濃度測定工程の一連の処理が終了する。

【００４３】

本発明の実施の形態においては、４種類の較正用メッキ液を使用する場合を例に挙げて説明したが、較正用メッキ液は少なくとも２種類以上あればよい。

【００４４】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明に係る塩素濃度測定装置によれば、電源は基準電極に対する作用電極の電位が所定の電位になるように、作用電極と対極との間に電流を流し、作用電極と前記対極との間に流れた電流値に基づいて、メッキ液の塩素濃度を求めているので、銀／塩化銀電極の劣化に起因する測定誤差を排して正確に塩素濃度の測定できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実施の形態に係る塩素濃度測定装置の概略図である。

【図２】較正曲線の作成の処理工程を示すフローチャートである。

【図３】電圧掃引方法を示す図である。

【図４】図３に示す電圧掃引方法に基づくサイクリックボルタモグラムを示す図である。

【図５】図４に示すサイクリックボルタモグラムの一部を示す図である。

【図６】塩素濃度と測定電流値との相関を示す１次関数および２次関数を示す図である。

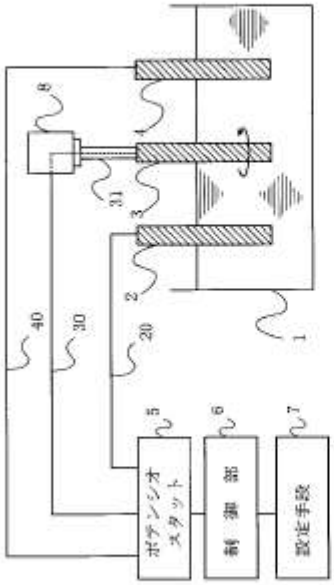
【図７】メッキ液の塩素濃度測定の処理工程を示すフローチャートである。

【図８】従来の塩素濃度測定装置の概略図である。

【符号の説明】

1　測定セル
2　対極
3　作用電極
4　基準電極
5　ポテンシオスタット
6　制御部
7　設定手段

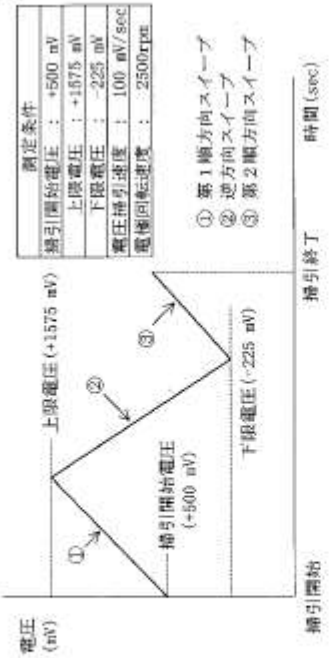
【図１】


8
4
31
3
2
40
30
20
1
5
6
7
ポテンショスタット
制御部
設定手段

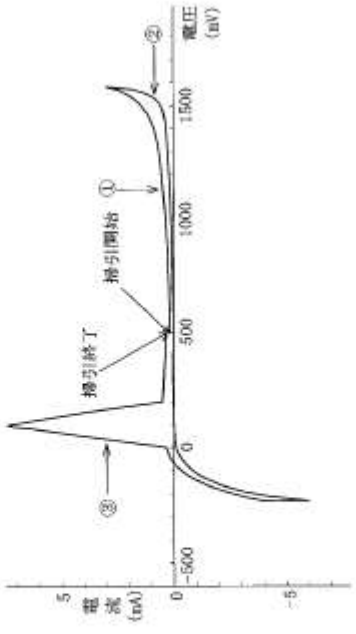
【図２】


START
N番目較正用メッキ液の調製
A-1
N番目較正用メッキ液の塩素濃度設定
A-2
N番目較正用メッキ液を測定セルへ
A-3
モータ駆動開始
A-4
N←N+1
A-13
電位掃引
A-5
CV測定
A-6
電流（Icm）、電流（Icm）読み取り
A-7
規定電流値（Idiff）を算出
A-8
規定電流値（Idiff）を記憶
A-9
モータ駆動停止
A-10
N番目較正用メッキ液を測定セルから排出
A-11
N<4
A-12
塩素濃度と規定電流値（I diff）との相関
A-14
較正曲線求める
A-15
較正曲線を記憶
A-16
END

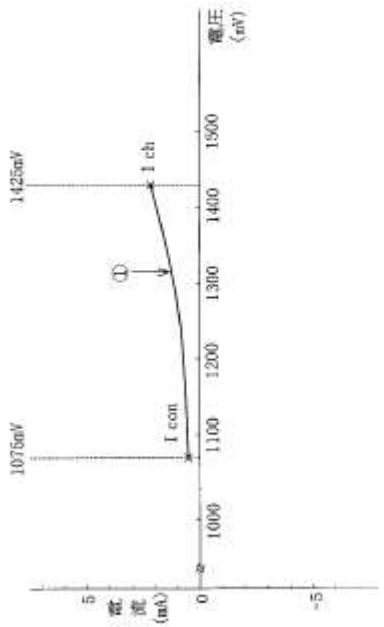
【図３】


測定条件
掃引開始電圧 ： +500 mV
上限電圧 ： +1575 mV
下限電圧 ： -225 mV
電圧掃引速度 ： 100 mV/sec
電極回転速度 ： 2500rpm
① 第１順方向スイープ
② 逆方向スイープ
③ 第２順方向スイープ
上限電圧（+1575 mV）
掃引開始電圧（+500 mV）
下限電圧（-225 mV）
掃引終了
掃引開始
時間（sec）
電圧（mV）

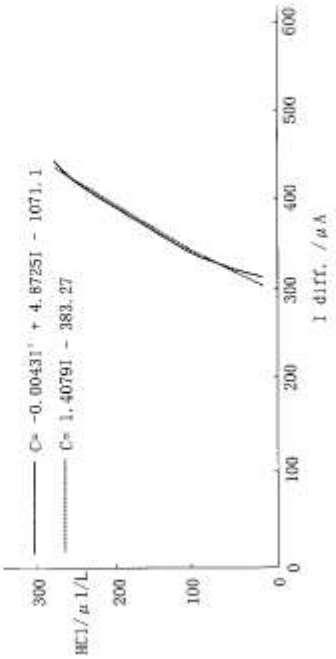
【図４】


②
①
掃引開始
掃引終了
③
電圧（mV）
1500
1000
500
0
-500
5
0
-5
電流（mA）

【図５】


電圧 (mV)
1425mV
1076mV
I ch
I con
電流 (mA)

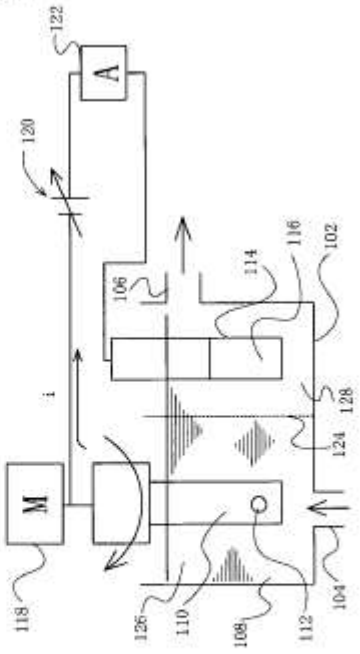
【図６】


C= -0.00431' + 4.87251 - 1071.1
C= 1.40791 - 383.27
HCl/μl/L
I diff. /μA

【図７】


START
メッキ液を測定セルへ
B-1
モータ駆動開始
B-2
電圧掃引
B-3
CV獲得
B-4
電流 (Ich), 電流 (Icon) 読み取り
B-5
測定電流値 (Idiff) を算出
B-6
メッキ液の塩素濃度測定
B-7
モータ駆動停止
B-8
メッキ液を測定セルから排出
B-9
END

【図８】


A
M
i
102
104
106
108
110
112
114
116
118
120
122
124
126
128

フロントページの続き

(72)発明者 田中 哲夫
京都市上京区堀川通寺之内上る４丁目天神北町１番地の１ 大日本スクリーン製造株式会社内
(72)発明者 溝畑 保▲廣▼
京都市上京区堀川通寺之内上る４丁目天神北町１番地の１ 大日本スクリーン製造株式会社内

審査官 黒田 浩一

(56)参考文献 特開平０８－３１３４８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２９６１４３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０２６５７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G01N 27/26-27/49

2. 미국등록특허 9513255 B2, “Device for measuring the free chloride content of water“, 2016. 12. 06



US009513255B2

(12) **United States Patent**
Beriet et al.

(10) **Patent No.: US 9,513,255 B2**
(45) **Date of Patent: Dec. 6, 2016**

(54) **DEVICE FOR MEASURING THE FREE CHLORIDE CONTENT OF WATER**

(75) Inventors: **Carine Beriet**, Peseux (CH); **Yves De Coulon**, Wavre (CH); **Cyrille Lemoine**, Sartrouville (FR)

(73) Assignee: **Veolia Water Solutions & Technologies Support**, Saint-Maurice (FR)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 427 days.

(21) Appl. No.: **14/234,921**

(22) PCT Filed: **Jul. 25, 2012**

(86) PCT No.: **PCT/EP2012/064601**
§ 371 (c)(1),
(2), (4) Date: **Sep. 19, 2014**

(87) PCT Pub. No.: **WO2013/014187**
PCT Pub. Date: **Jan. 31, 2013**

(65) **Prior Publication Data**

US 2015/0068895 A1 Mar. 12, 2015

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jul. 25, 2011 (FR) 11 56775

(51) **Int. Cl.**
G01N 27/49 (2006.01)
G01N 27/404 (2006.01)
G01N 27/416 (2006.01)

(52) **U.S. Cl.**
CPC ***G01N 27/49*** (2013.01); ***G01N 27/4045*** (2013.01); ***G01N 27/4168*** (2013.01)

(58) **Field of Classification Search**
CPC G01N 27/27–27/32; G01N 27/333; G01N 27/40; G01N 27/49
USPC 204/400, 415–420; 205/778.5–780
See application file for complete search history.

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

5,393,399	A *	2/1995	Van den Berg	G01N 27/4045 204/409
7,270,736	B2 *	9/2007	Gobet	G01N 27/4168 205/778.5
7,790,006	B2	9/2010	Feng et al.	
2001/0042693	A1	11/2001	Onitskansky et al.	
2012/0145561	A1	6/2012	Coulon et al.	

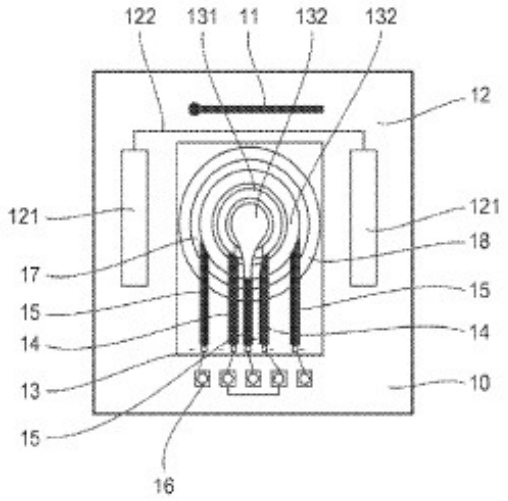
* cited by examiner

Primary Examiner — Bach Dinh
(74) *Attorney, Agent, or Firm* — Coats and Bennett PLLC

(57) **ABSTRACT**

An amperometric sensor circuit for measuring chlorine concentration in water. The circuit includes first and second working electrodes coated with a hydrophilic membrane. A power supply and biasing circuit is configured to deliver a generally constant voltage between the first working electrode and a reference electrode and to generally deliver a constant current between the second working electrode and a counter electrode. A measurement circuit measures the current between the counter electrode and the first working electrode. A processing circuit is provided for determining the chlorine concentration based on the current measured by the measurement circuit.

14 Claims, 3 Drawing Sheets



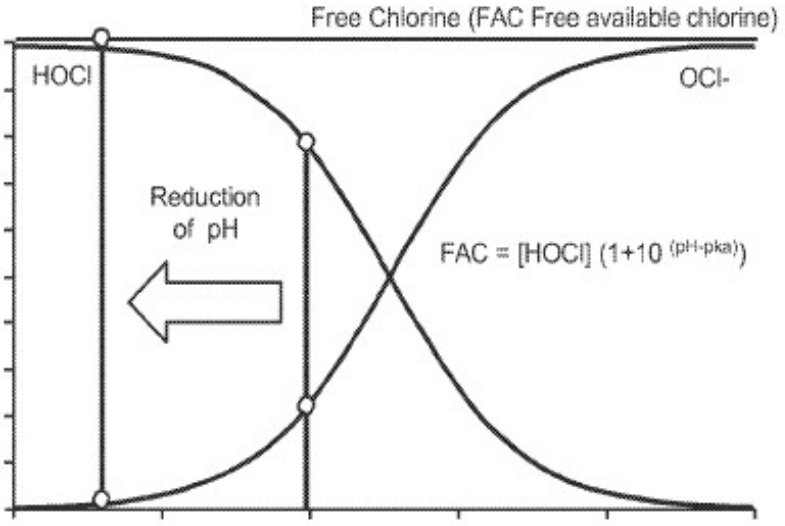

Free Chlorine (FAC Free available chlorine)
HOCl
OCl-
Reduction of pH
FAC = [HOCl] (1+10 (pH-pka))

Fig. 1

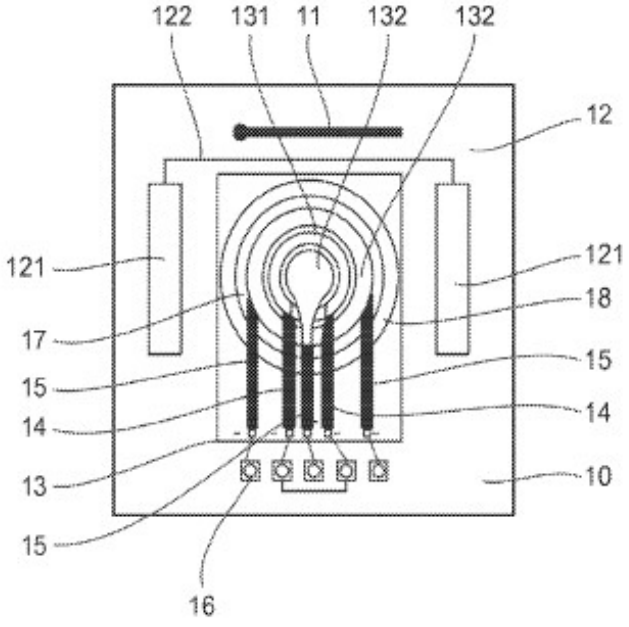

122
131
11
132
132
12
121
121
18
17
15
15
14
14
13
10
15
16

Fig. 2

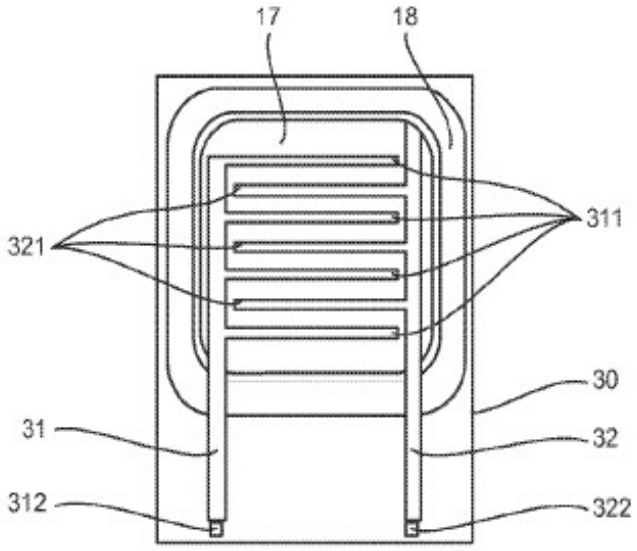


Fig. 3

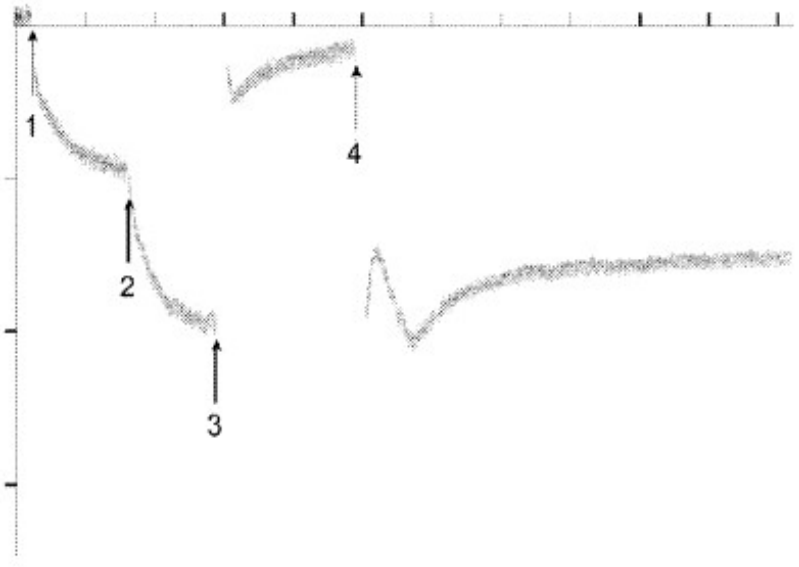


Fig. 4

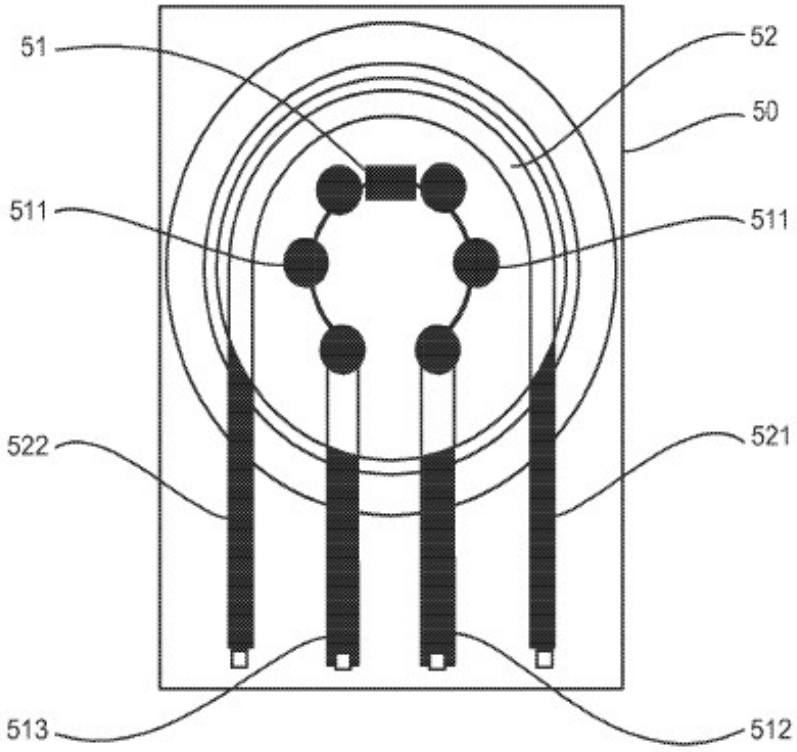


Fig. 5

DEVICE FOR MEASURING THE FREE CHLORIDE CONTENT OF WATER

This application is a U.S. National Stage Application of PCT Application No. PCT/EP2012/064601, with an international filing date of 25 Jul. 2012. Applicant claims priority based on French Patent Application No. 1156775 filed 25 Jul. 2011. The subject matter of these applications is incorporated herein.

1. FIELD OF THE INVENTION

The field of the invention is that of techniques for measuring physical/chemical properties of fluids, especially water such as for example potable water flowing in distribution networks.

More specifically, the invention pertains to the design and manufacture of probes and to methods for the in-line measurement of parameters representing the quality of water, especially its chlorine concentration.

2. THE PRIOR ART AND ITS DRAWBACKS

Chlorine is usually present in potable water in two forms:

the hypochlorous acid (HOCl) form also known as active chlorine;

the hypochlorite ions form (OCl^-).

These two forms of chlorine coexist in water in proportions that depend on its pH according to the following dissociation equilibrium formula:

$$HOCl \leftrightarrows OCl^- + H^+$$

The sum of the concentrations in water of active chlorine on the one hand and in hypochlorite ions on the other hand constitute the concentration of free chlorine in this water:

$$[\text{Free chlorine}] = [HOCl] + [OCl^-]$$

The chlorine is injected into the potable water so as to obtain disinfection. The residual concentration of free chlorine in potable water at the distribution points at the consumer's premises must therefore be great enough to ensure that no bacterial growth is observed therein. It must however be weak enough so as not to affect its gustatory qualities.

The concentration of free chlorine in water is therefore a vital parameter in the assessment of its quality.

In water treatment, the quality of treated water is constantly controlled in order to verify the efficacy of its treatment and/or to optimize it according to the conditions of operation. Probes are generally implemented for this purpose.

There are known amperometric probes that are used to measure the chlorine concentration in the form of a hypochlorous acid of a water. These probes include for example a reference electrode, a working electrode and a counter electrode. The application of a difference in electric potential to the terminals of the reference and working electrodes reduces the hypochlorous acid and produces an electric current which can be measured at the terminals of the working electrode and the counter electrode. This current is proportional to the concentration of hypochlorous acid in water.

As explained here above, the concentration of chlorine in the form of hypochlorous acid and in the form of hypochlorite ions are related by the following reaction:

$$HOCl \leftrightarrows OCl^- + H^+$$

In addition, the pH value of water is related to its H^+ ion concentration by the formula:

$$pH = -\log([H^+]).$$

The coupling of a amperometric sensor of chlorine in the form of hypochlorous acid with a pH sensor leads therefore to obtaining a measurement device which can be used to know the concentration of hypochlorite ions in water and, from this, to deduce its free chlorine concentration. For memory, this is equal to the sum of its HOCl concentration and its OCl^- concentration.

A measuring device of this kind is advantageous in as much as it can be used to efficiently determine the free chlorine concentration of water which is a parameter subject to regulations on the quality of distributed potable water.

However, it has the drawback of requiring the implementation of a pH probe. This type of probe calls for frequent maintenance operations at a rate of less than a month per operation in order to benefit from the precision needed to compute free chlorine (0.01 pH units in the 6.5-9 pH units range), and this tends to increase the cost of this technique. The use of a pH probe also tends to reduce the compactness of such a measuring device.

The document US2005/0029103 describes another technique for measuring the free chlorine concentration of water by means of a probe comprising a cavity housing a working electrode and a reference electrode that bathe in an electrolyte containing a pH stabilizer. The cavity is closed off by a hydrophilic membrane that is permeable to both forms of chlorine constituting free chlorine. The hypochlorite ions that penetrate the cavity of the probe react therein to form hypochlorous acid. The application of a difference in electric potential at the terminals of the working electrode and the reference electrode reduces the hypochlorous acid and generates an electric current which is proportional to the hypochlorous acid concentration. By knowing the hypochlorous acid concentration and the pH in the cavity, it is possible to know the concentration of free chlorine in water.

This technique has the advantage of not requiring the implementing of a pH probe.

It nevertheless has the drawback of implementing an electrolyte.

The properties of such an electrolyte tend to get modified over time. It is therefore necessary to carry out regular maintenance campaigns to maintain such a measurement device in working condition. The service life of such a device, which is the time that elapses between its first implementation and the first maintenance operation is thus much shorter than one year.

Furthermore, the electrolyte should not be mixed with the treated water on which the measurements are made. However, a part of the electrolyte of this type of device can nevertheless leak into the water to be analyzed, with which it is put in contact. A bypass circuit should therefore be planned to enable a part of the treated water flowing in the distribution network to be diverted towards the measurement device, the diverted treated water being not reintroduced into the distribution network after the measurement has been made.

This technique therefore gives rise to additional costs related firstly to the implementing of such bypass means and secondly to the losses of treated water that are caused.

There is therefore no technique for measuring the concentration of free chlorine in a water, i.e. for measuring it directly in the distribution network and doing so in a simple and efficient way.

However, it can happen that the quality of the potable water deteriorates between its point of production and its point of distribution to the user. This can be caused for example by a break in a piping system, backflows or even

deliberate intrusion of contaminants into the distribution network carried out by third parties.

Certain users therefore express the need to be able to directly verify the quality of the water distributed to them at the potable water distribution point in their homes or premises.

The prior art techniques do not enable such a need to be met.

3. GOALS OF THE INVENTION

The invention is aimed especially at overcoming these drawbacks of the prior art.

More specifically, it is a goal of the invention, in at least one embodiment, to provide a technique for carrying out the inline measurement of the free chlorine concentration of a water, i.e. directly in the water distribution network, for example with a measuring device in contact with this water.

It is another goal of the invention, in at least one embodiment, to propose such a technique which can be implemented during in a relatively lengthy period without any need to carry out maintenance campaigns.

In particular, it is a goal of the invention, in at least one embodiment, to implement a technique of this kind for which the frequency of the maintenance campaigns is greater than one year.

It is another goal of the invention, in at least one embodiment, to procure a technique of this kind that can be implemented with a reduced space requirement.

The invention also aims, in at least one embodiment, to provide a technique of this kind that can be implemented in pressurized conditions.

It is another goal of the invention in at least one embodiment to propose a technique of this kind that is reliable, simple and relatively economical to implement.

4. SUMMARY OF THE INVENTION

These goals as well as others that shall be achieved here below are achieved by means of a device for measuring the free chlorine content of a water, said device comprising at least one amperometric sensor of active chlorine comprising a reference electrode, a counter electrode, a first working electrode and a second working electrode, said reference electrode and said first working electrode being connected to means for generating a difference in electric potential, said counter electrode and said first working electrode being connected to means for measuring electric current, said counter electrode and second working electrode being capable of being linked to means for generating electric current, said device comprising a membrane coating said first and second working electrodes, said membrane being in contact with said working electrodes and comprising a gel capable of letting through hypochlorous acid (HOCl) and hypochlorite ions (OCl^-).

Thus, the invention relies on a wholly innovative approach which provides an amperometric sensor of active chlorine comprising two working electrodes coated with a membrane made of gel permeable to hypochlorous acid (HOCl) and hypochlorite ions (OCl). The hypochlorous acid and the hypochlorite ions can therefore diffuse through the membrane in order to achieve a concentration equilibrium between the exterior of the membrane and the interior. In other words, the concentration of hypochlorous acid and hypochlorite ions in the membrane is identical to that of the water in contact with the membrane.

The putting of the sensor into contact with the water whose free chlorine concentration is to be measured is accompanied by a diffusion of water and therefore of the hypochlorous acid and hypochlorite ions that it contains in the membrane. The composition of the water within the membrane is not disturbed by the flow of water circulating in the piping system on the surface of the membrane. The membrane therefore constitutes a stable diffusion layer for HOCl and the hypochlorite ions.

Since the working electrodes are in direct contact with the membrane, the application of an electric current to the terminals of a working electrode and of the counter electrode of the sensor generates the production of H^+ protons in the membrane by oxidation of water according to the formula $H_2O \rightarrow 2O_2+4H^++4e^-$, and the reduction of the pH thereof.

By keeping the intensity of the generated current at a constant level, the production of protons produced will be constant whatever the quality of the water. To this end, the voltage at the terminals of this working electrode and the reference electrode could for example be modified in such a way that the intensity of the current at the terminals of this working electrode and the counter electrode will be constant whatever the conductivity of the water.

Under the effect of the production of protons, the hypochlorite ions present in the membrane get converted into hypochlorous acid according to the following reaction: $HOCl \leftrightarrows OCl^-+H^+$. The fact of reducing the pH in the membrane therefore moves the $HOCl/OCl^-$ equilibrium into a zone in which the active chlorine is predominant and its concentration is essentially identical to the free chlorine concentration as illustrated in FIG. **1**.

The generation of a difference in electric potential, i.e. a voltage, at the terminals of the other working electrode and of the reference electrode reduces the active chlorine present in the membrane and generates an electric current proportional to its concentration in water according to the equation: $HOCl+H^++2e^- \rightarrow Cl^-+H_2O$. The electric current generated can be measured at the terminals of this other working electrode and the counter electrode.

Given the stable diffusion layer created by the membrane, the measured electric current is stationary and proportional to the HOCl concentration of water present in the membrane.

Whatever the shape of the electrodes, a linear regression can be determined during a step of calibration that can be carried out in the factory during the manufacture of the sensor. This calibration step consists in plunging the sensor into two or more solutions having known and different values of pH and free chlorine or active chlorine concentration. The chlorine measured by the sensor is proportional to the active chlorine concentration of the solutions in which the sensor is plunged. Should the active chlorine concentrations of the solutions be known, it is possible, for each solution, to associate an active chlorine concentration with an intensity of current generated. Should the free chlorine concentration be known, it is possible, for each solution, to determine the active chlorine concentration, for example according to the following formula:

$$[\text{Free chlorine}]=[\text{Active chlorine}](1+10^{(-\log([H^+])+C.i)-pKa)})$$

where:

i is the intensity of the generated current measured;

C is a constant related to the shape of the electrodes.

This step of calibration can be used to obtain a linear regression line relating the active chlorine concentration to

the intensity of the current generated. The active chlorine corresponding to a given current can then be computed from this line.

In the context of circular electrodes, the theory enables the direct computation of the constant C according to the formula: $C=1/(4nFDr)$ where:

- n: Number of electrons from the oxidation-reduction reaction (n will be preferably equal to 2);
- F: Faraday constant;
- D: coefficient of diffusion determined in the laboratory for the type of membrane chosen (generally ranging from 10^{-5} to 10^{-6} cm^2/s);
- R: radius of the electrode.

In general, the value of the constant C can be determined during a calibration step. This step consists in plunging the sensor into a solution whose pH ($pH=-\log([H+])$), free chlorine concentration and current i generated are known. In these specific cases, the free chlorine concentration is computed or can be measured by means of a reference sensor (using the DPD method and a pH electrode). The value of the currents measured by the sensor as well as the formula here below can be used to compute the constant C which is the only unknown:

$$[\text{Free chlorine}]=[\text{Active chlorine}](1+10^{(-\log([H^+]+C.i)-pKa)})$$

The active chlorine concentration measured according to the invention corresponds appreciably to the free chlorine concentration of the water to be analyzed.

The implementing of the technique according to the invention thus makes it possible to know the free chlorine concentration of a water to be analyzed by approximation without using either an electrolyte or a pH sensor.

The implementing of the membrane efficiently protects the working electrodes against fouling. In addition, a device according to the invention does not require the implementing of a consumable electrolyte. A device according to the invention benefits therefore from a service life of over one year, i.e. it can enable the measurement the free chlorine concentration of water for more than one year without any need to carry out maintenance operations.

Since it does not use means for measuring pH, a device according to the invention is furthermore highly compact. The implementing of the membrane additionally makes it possible to measure the free chlorine concentration in pressurized conditions. A device according to the invention can thus be installed in a network for distributing potable water, for example directly in a user's premises. The quality of the potable water can therefore be verified up to its point of distribution.

The technique according to the invention does not require the construction of a network for re-routing a part of the water to be analyzed since it does not use any electrolyte, i.e. the sensor does not contain any reagent. Thus, losses of potable water are prevented. This reduces the cost of implementing the measurement of the free chlorine in water.

Said membrane is preferably made of a polymer such as for example Poly(2-hydroxyethylmethacrylate), agarose, polyvinyl alcohol (PVA) . . . .

A gel of such a polymer has the advantage of enabling efficient diffusion of active chlorine, hypochlorite ions and Cl^- ions. It is in other words permeable to active chlorine, hypochlorite ions and Cl^- ions.

In one preferred embodiment of the invention, a device according to the invention comprises means for driving in order to implement or not implement said means for generating an electric current for a certain duration.

It is thus possible to measure the active chlorine concentration of water without implementing the means for generating electric current, i.e. without modifying the pH in the membrane and then measuring its free chlorine concentration by approximation in implementing said means for generating an electric current. It is then possible to compute the concentration of hypochlorite ions in the water and the value of its pH.

The value of the pH can be determined by applying the following:

$$pH=pKa+\log\{([\text{Free chlorine}]-[\text{Active chlorine}])/[\text{Active chlorine}]\}$$

where pKa is the dissociation equilibrium constant of the pair $HOCl/OCl^-$ which is known and is equal to 7.55 to 25° C.

In another advantageous embodiment, a device according to the invention comprises a second amperometric sensor of active chlorine.

According to a first variant of such an embodiment, said first and second amperometric sensors of active chlorine are identical. They are then two four-electrode amperometric chlorine sensors.

In this case, when the means for generating an electric current connected each sensor are implemented, they deliver currents of different intensities i_1 and i_2. It will then be possible to determine the free chlorine concentration of the water and the value of its pH.

The free chlorine concentration can be computed by applying for example the following formula:

$$[\text{Free chlorine}]=[\text{Active chlorine}]_{1 \text{ or } 2}(1+10^{(-\log([H^+]+C.i_{1 \text{ or } 2})-pKa)})$$

Active chlorine$]_1$[and [Active chlorine$]_2$ are determined by the measurement of the current generated during the reduction of the HOCl species and the application of a current with an intensity respectively of i_1 or i_2 between the counter electrode and one of the working electrodes of an amperometric sensor.

$[H^+]$ is the concentration of protons present in water.

The pH of the water can be computed by applying for example the following equations where the single unknown quantity is the concentration in protons $[H^+]$:

$$[\text{Active chlorine}]_2/[\text{Active chlorine}]_1=(1+10^{(-\log([H^+]+C.i_1)-pKa)})/(1+10^{(-\log([H^+]+C.i_2)-pKa)})$$

and

$$pH=-\log([H^+])$$

where:

- the pKa is the dissociation equilibrium constant of the $HOCl/OCl^-$ pair which is known and is equal to 7.55 to 25° C.;
- $[H^+]$ is the concentration of proton present in water;
- C is a known constant which depends on the geometry of the electrodes;
- [Active chlorine$]_2$ and [Active chlorine$]_1$ are two values of concentration in hypochlorous acid measured in the membrane by both sensors.

According to a second variant of such an embodiment, the second amperometric sensor of active chlorine comprises a reference electrode, a counter electrode and a single working electrode, said reference electrode and working electrode being capable of being connected to second means for generating a difference in electric potential, said working

electrode and counter electrode being connected to second means of measurement of the current.

Free chlorine concentration of water can then be determined by means of the four-electrode amperometric sensor and the active chlorine concentration of the water can simultaneously be determined by means of the three-electrode amperometric sensor. From this, it is possible to deduce the concentration of the water in hypochlorite ions and the value of its pH.

A device according to the invention could comprise means for controlling the value of the intensity of the electric current delivered by said means for generating an electric current.

The properties of resistivity and conductivity of a water can vary. These properties have an influence on the difference in potential that has to be applied between the second working electrode and the reference electrode so that the intensity of the current flowing between the second working electrode and the counter electrode are constant and so that the production of protons in the second working electrode is constant. Indeed, the greater the resistivity of the water, i.e. the lower its conductivity, the greater is the difference in potential to be applied between the second working electrode and the reference electrode. The implementing of such controlling means therefore makes it possible to ensure that the quantity of data delivered to the second working electrode is constant and that the same is true for the variation in pH.

Said working electrodes could advantageously take the shape of disks.

Such electrodes have the advantage of being less costly to manufacture. Their implementation therefore enables the production of a device for measuring at a more competitive price.

They could also advantageously take the form of combs. This geometry permits a greater production of protons and is particularly suited to water whose pH is higher (>8 units pH) and where it is necessary to apply a relatively greater reduction of pH.

5. LIST OF FIGURES

Other features and advantages of the invention shall appear more clearly from the following description of preferred embodiments, given by way of simple illustratory and non-exhaustive examples and from the appended drawings, of which:

FIG. **1** illustrates the equilibrium curves for chlorine in the form of hypochlorous acid and hypochlorite ions as a function of the pH;

FIG. **2** illustrates a chip of a device according to the invention mounted on a printed circuit;

FIG. **3** illustrates a variant of the chip shown in FIG. **2**;

FIG. **4** illustrates the variation, as a function of time, of the intensity of the current measured by means of a device according to the invention;

FIG. **5** illustrates a variant of the chip illustrated in FIG. **2**.

6. DESCRIPTION OF ONE EMBODIMENT OF THE INVENTION

6.1. Reminder of the Principle of the Invention

The general principle of the invention relies on the implementing of an amperometric sensor of active chlorine comprising two working electrodes coated with a membrane capable of letting HOCl and OCl^- pass through, in order to determine the free chlorine concentration of water in modifying the pH within the membrane by generating protons.

6.2. Example of a Device for Measuring According to the Invention

6.2.1. Architecture

Referring to FIG. **2**, we present an embodiment of a device for measuring the free chlorine concentration of a water.

As shown in this FIG. **2**, such a device comprises a printed circuit **10**.

A reference electrode **11** is mounted on the printed circuit **10**. In this embodiment, this reference electrode **11** is an Ag/AgCl reference pseudo-electrode.

A counter electrode **12** is mounted on the printed circuit **10**. In this embodiment, this counter electrode **12** comprises two semi-electrodes **121** connected to one another by means of a conductive track **122** made on the printed circuit **10**. The counter electrode **22** is made out of a stainless steel plate.

The measuring device comprises an essentially quadrangular chip **13**. This chip **13** is made of silicon. It has a first working electrode **131** and a second working electrode **132**.

The first working electrode **131** comprises two connection pads **14**. It has the shape of a ring.

The second working electrode **132** has three connection pads **15**. It takes the form of a disk crossed by a recess. The dimensions of this recess are such that it can house the ring of the first working electrode **131** without the first working electrode **131** and second working electrode **132** being in contact with each other. The first and second working electrodes **131**, **132** are made out of platinum. They are not microelectrodes.

The chip **13** has a polymer ring **18** designed to facilitate its encapsulation on the printed circuit **10**. This ring is made out of polysiloxane (PX).

The first and second working electrodes **131**, **132** are coated with a membrane **17**. The membrane **17** is made out of gel. It is a polyHEMA membrane. It is made out of a Poly(2-hydroxyethylmethacrylate) polymer. This membrane is hydrophilic, i.e. it can get impregnated with water. It can let through the hypochlorite ions and the hypochlorous acid. In other words, the hypochlorite ions and the hypochlorous acid can get diffused within the membrane and achieve equilibrium concentration with the medium in which the measurement is being made. This is therefore a partially selective membrane. In this embodiment, this membrane is also permeable to Cl^- ions.

The membrane **17** is connected to the working electrodes **131**, **132** by covalent bonds. It has a thickness preferably ranging from 40 to 150 micrometers.

The rest of the chip **13** is coated with an insulator which, in this embodiment, is constituted by silicon nitride.

The printed circuit **10** comprises connection pads **16** which are connected by wires to the connection pads **14**, **15** of the chip **13**.

The greater the number of pads, the greater is the reliability of the connection between the chip and the printed circuit.

The measuring device comprises means for generating a difference in electric potential (not shown). These means for generating a different in electric potential comprise a voltage generator to apply a constant voltage between the terminals of the reference electrode **11** and the first working electrode **131** via the connection pads. In this embodiment, the voltage generator is connected to the reference electrode **11** and to the first working electrode **131**.

The measuring device comprises means for generating an electric current (not shown). These means for generating an

electric current comprise a current generator and enable the application of an electric current between the terminals of the counter electrode **12** and the second working electrode **132** via the connection pads. In this embodiment, the application of a current of constant intensity between the counter electrode **12** and the second working electrode **132** is obtained by the implementing of a variable voltage generator at the terminals of the reference electrode **11** and the second working electrode **132**.

The measuring device furthermore comprises means for controlling the value of the intensity of the electric current delivered by the means for generating an electric current. In this embodiment, these control means automatically modify the value of the voltage applied by the current generation means according to the resistivity or conductivity of water, the free chlorine concentration of which is measured in such a way that the intensity of the electric current delivered by the means for generating current are constant and the generation of protons at the second working electrode is constant.

In this embodiment, the means for generating a difference in electric potential and the means for generating electric current constitute a common power supply and biasing circuit, also called a bipotentiostat. Such a bipotentiostat enables the delivery of constant voltage between the first working electrode and the reference electrode and a constant current between the second working electrode and the counter electrode. Its implementing makes it possible to use only one counter electrode and only one reference electrode. In one variant, the means for generating a difference in potential and the means for generating an electric current could be independent of each other. They could for example be each constituted by a potentiostat.

A potentiostat can be implemented in different operational modes. The selection of an amperometric mode induces the application of a difference in fixed potential (between the working electrode and the reference electrode) and the measurement of current (between the working electrode and the counter electrode). The selection of a potentiostat mode induces the application of a fixed current (between the working electrode and the counter electrode) and the measurement of the difference in potential (between the working electrode and the reference electrode). In this embodiment, the bipotentiostat used is from Palm Instruments BV (reference: Palmsens with bipotentiostat). Other types of potentiostat can be used in variants.

The measuring device comprises means (not shown) for measuring current between the terminals of the counter electrode **12** and the terminals of the first working electrode **131** via the connection pads. These means for measuring can for example include a voltmeter or an ammeter. They are connected to means for analyzing which make it possible to determine the active chlorine concentration from the value of the current measured via the measuring means. These means for analyzing can for example comprise one or more computers, for example processors.

The means for generating a difference in potential, the means for generating an electric current, the means for measuring current, the means for analysis and the chip **13** which comprise the first working electrode **131** and second working electrode **132**, the counter electrode **12** and the membrane **17** constitute a first four-electrode amperometric sensor of active chlorine that can be implemented to measure the free chlorine concentration of a water by equivalence.

In this embodiment, the diameter on the chip of the first working electrode preferably ranges from 1900 to 2600 micrometers, the diameter on the chip of the second working electrode is preferably equal to 4200 micrometers, the difference between the external diameter and the internal diameter of the polymer ring is preferably equal to 500 micrometers, the structure of the chip preferably has a length and a width respectively equal to 8 and 6 millimeters, the diameter of the insulation is preferably equal to 3100 micrometers.

6.2.2. Variants

FIG. **3** illustrates one variant of a chip **30** of a device for measuring according to the invention. As shown in this FIG. **3**, such a chip **30** is essentially quadrangular. It comprises a first working electrode **31** and a second working electrode **32** which are each constituted by a plurality of wires or combs **311**, **321** disposed in parallel to one another. These working electrodes **31**, **32** comprise connection pads **312**, **322** for connection to the printed circuit **10**. The zones situated between the combs are constituted by platinum coated with silicon nitrite. The electrodes in the form of combs could be microelectrodes having a size smaller than 100 micrometers. In this variant, the first working electrode preferably has dimensions of 100 micrometers by 3400 micrometers, the second working electrode preferably has dimensions of 160 micrometers by 3600 micrometers, the difference between the external diameter and the internal diameter of the polymer ring is preferably equal to 500 micrometers, the structure of the chip preferably has a length and a width respectively equal to 8 and 6 millimeters, the diameter of the insulation is preferably equal to 110 micrometers.

FIG. **5** illustrates another variant of a chip **50** according to the invention. As shown in this FIG. **5**, such a chip **50** is essentially quadrangular. It comprises a first working electrode **51** which comprises a plurality of electrode portions in the form of disks **511** laid out at the centre of the chip in a circular manner. It comprises a second working electrode **52** disposed semi-circularly around the first working electrode **51**. These working electrodes **51**, **52** comprise connection pads **521**, **522**, **512**, **513** for connection to the printed circuit **10**. In this variant, the first working electrode preferably has a diameter on the chip equal to 600 micrometers, the second working electrode preferably has a diameter on the chip equal to 4200 micrometers, the difference between the external diameter and the internal diameter of the polymer ring is preferably equal to 500 micrometers, the structure of the chip preferably has a length and a width respectively equal 8 and 6 millimeters, the insulation diameter is preferably equal to 900 micrometers.

In the variants, the reference electrode **11** and the counter electrode **12** could be directly integrated into the chip **13**, **30**.

The measuring device can furthermore comprise means for driving means for generating electric current. These means for driving enable the implementation or non-implementation of the means for generating current for a certain period of time. In one alternative, they can enable the means for generating current to generate a first current of constant intensity by application of a first difference in electric potential for a certain period of time and then a second current of a constant intensity by the application of a second difference in electric potential for another duration.

In another variant, the device of the invention could furthermore comprise a second sensor of active chlorine comprising a single working electrode, a reference electrode, a counter electrode, means for generating a difference in electric potential at the terminals of the working electrode and the reference electrode and means for measuring current

at the terminals of the working electrode and the counter electrode. This is a three-electrode amperometric sensor of active chlorine.

In another variant, a device according to the invention could include two identical four-electrode amperometric sensors of active chlorine. The means for generating current connected to each of these sensors will enable the delivery of a different voltage between one of the working electrodes and the reference electrodes of each of these sensors.

In these last two variants, it will not be necessary to implement means for driving the means to generate electric current of each sensor so as to implement or not implement the second means for generating during a certain period of time.

6.3. Example of a Method for Measuring the Free Chlorine Concentration of Water

6.3.1. Measurement of the Free Chlorine Concentration of Water

A method for measuring the free chlorine concentration of water according to the invention shall now be described.

A device for measuring according to the invention can be connected directly to a potable water distribution pipe in order to measure the free chlorine concentration of the water that flows therein.

The device for measuring is positioned in such a way that the membrane is housed in the pipe and comes into contact with the water that flows therein.

In contact with water, the membrane **17** of the chip **13** becomes saturated with water. The membrane **17** lets the hypochlorite ions and the active chlorine present in the water pas through.

The means for generating an electric current are implemented so as to generate a constant electric intensity between the second working electrode **132** and the counter electrode **12** by the application of a variable difference in potential to the terminals of the second working electrode **132** and the reference electrode **11**. A generation of protons in the form of H^+ ions is then observed in the second working electrode **132** by oxidation of water according to the following equation: $H_2O \rightarrow 2O_2+4H^++4e^-$. These protons get diffused inside the membrane **17**. The pH of the water imbibed into the membrane is reduced so that the chlorine present in the membrane is essentially in the form of active chlorine therein. Indeed, the hypochlorite ions react with the H^+ ions to form hypochlorous acid.

There is a gradient of active chlorine concentration inside the membrane, the concentration being zero in contact with the working electrodes.

The means for generating a difference in electric potential are also implemented so as to apply a constant voltage to the terminals of the first working electrode **131** and the reference electrode **11**. The active chlorine HOCl present in the membrane **17** is then reduced according to the equation: $HOCl+H^++2e^- \rightarrow Cl^-+H_2O$. The reduction of the active chlorine is accompanied by the generation of an electric current whose value is proportional to the active chlorine concentration of the membrane **17** and therefore the water flowing in the potable water piping system.

The implementing of a means for measuring makes it possible to measure the current generated by the generation of active chlorine at the terminals of the first working electrode **131** and the counter electrode **12**.

The means of analysis therefore make it possible, according to the current measured by the measuring means, to determine the active chlorine concentration within the membrane. This is done on the basis of the linear regression line relating the active chlorine concentration with the intensity of the generated current obtained during the calibration of the sensor.

Given the low value of the pH in the membrane, the free chlorine concentration is appreciably equal to the active chlorine concentration of water. The free chlorine concentration of water is therefore determined by approximation.

6.3.2. Measurement of the pH and Free Chlorine Concentration of Water

A method according to the invention can also be implemented to measure the free chlorine concentration of a water as well as the value of its pH.

In this case, the measuring device implements:

- either a single four-electrode amperometric sensor of active chlorine and means for driving the means for generating an electric current;
- or a four-electrode amperometric sensor of active chlorine and a three-electrode amperometric sensor of active chlorine;
- or two identical four-electrode amperometric sensors of active chlorine.

A. Single Four-Electrode Amperometric Sensor of Active Chlorine and Means for Driving Means for Generating an Electric Current

A first step consists in measuring the active chlorine concentration in the membrane without modifying the pH thereof.

To this end, the means for driving are implemented in such a way that no electric current is generated by the means for generating current at the terminals of the second working electrode **132** and the counter electrode **12**.

The means for generating a difference in electric potential are implemented so as to generate a difference in electric potential at the terminals of the first working electrode **131** and the reference electrode **11**. The active chlorine present in the membrane is then reduced, thus generating an electric current whose value is measured by the means for measuring at the terminals of the first working electrode **131** and the counter electrode **12**.

The means for analyzing then determine the active chlorine concentration of the water present in the membrane as described here above from the current measured at the terminals of the first working electrode **131** and the counter electrode **12**.

A second step consists in measuring the free chlorine concentration of the water present in the membrane by approximation in modifying its pH as described here above. The driving means are then implemented so that the means for generating an electric current apply a voltage to the terminals of the second working electrode **132** and the reference electrode **11** so as to generate a constant current between the second working electrode **132** and the counter electrode **12**.

The means for analyzing determine the free chlorine concentration of the water by approximation from the current measured at the terminals of the first working electrode **131** and the counter electrode **12** as explained here above.

The means for analyzing then determine the pH of the water circulating in the piping system from its active chlorine concentration and its free chlorine concentration according to the formula:

$$pH=pKa+\log\{([\text{Free chlorine}]-[\text{Active chlorine}])/[\text{Active chlorine}]\}$$

where the pKa is the dissociation equilibrium constant of the $HOCl/OCl^-$ pair which is known and is equal to 7.55 to 25° C.

The means for analyzing can also determine the hypochlorite ion concentration of the water from its free chlorine concentration and its active chlorine concentration.

B. Four-Electrode Amperometric Sensor of Active Chlorine and Three-Electrode Amperometric Sensor of Active Chlorine

The free chlorine concentration of the water is determined by approximation by means of the four-electrode sensor as explained here above.

At the same time, the active chlorine concentration of the water is determined by the use of the three-electrode amperometric sensor of active chlorine. To this end, a voltage is applied by means for generating a difference in electric potential at the terminals of the working electrode and the reference electrode of the three-electrode sensor. This is accompanied by a reduction of the active chlorine and the generation of an electrical current proportional to the active chlorine concentration of the water. This current is measured at the terminals of the working electrode and the counter electrode of the three-electrode sensor. The means of analysis then determine the active chlorine concentration of water from the measurement of current generated at the terminals of the working electrode and the counter electrode of the three-electrode sensor. To this end, the three-electrode active chlorine sensor is calibrated relative to a reference as explained previously for a four-electrode sensor so as to obtain a linear regression line that relates the active chlorine concentration to the intensity of generated current measured.

From the free chlorine concentration and the active chlorine concentration of the water the means for analyzing determine the pH of the water as indicated here above.

From the free chlorine concentration and the active chlorine concentration of the water, the means for analyzing can also determine the hypochlorite ion concentration of the water.

C. Two Identical Four-Electrode Amperometric Sensors of Chlorine

A first step consists in measuring the active chlorine concentration of the water present in the membranes by modifying the pH therein as described here above to reach a first value of pH. The driving means are then implemented so that the means for generating electrical current apply a first voltage to the terminals of the second working electrode **132** and the reference electrode **11** of a first amperometric sensor so that the intensity of the current generated between the second working electrode and the counter electrode of the first sensor is constant.

The means for analysis determine a first active chlorine concentration of the water from the first general current measured at the terminals of the first working electrode **131** and the counter electrode **12** of the first amperometric sensor as explained here above.

A second step consists in measuring the active chlorine concentration of the water present in the membrane in modifying the pH therein as described here above, to reach a second value of pH. The driving means are then implemented so that the means for generating electrical current apply a second voltage to the terminals of the second working electrode **132** and the reference electrode **11** of the second amperometric sensor so that the intensity of the current generated between the second working electrode and the counter electrode of the second sensor is constant.

The means for analyzing determine a second active chlorine concentration of water from the second current measured at the terminals of the first working electrode **131** and the counter electrode **12** of the second amperometric sensor as explained here above.

The first and second steps are preferably implemented concomitantly.

The means for analyzing then determine the pH of the water circulating in the piping system by applying the following formula where the single unknown is the proton concentration $[H^+]$:

$$[\text{Active Chlorine}]_2/[\text{Active Chlorine}]_1 = \frac{(1+10^{(-\log([H^+]+C\lambda_2)-pKa)})}{(1+10^{(-\log([H^+]+C\lambda_2)-pKa)})}$$

then the following formula:

$$pH=-\log([H^+])$$

$[\text{Active Chlorine}]_2$ and $[\text{Active Chlorine}]_1$ are the two values of hypochlorous acid concentration measured in the membrane by the two sensors.

The means for analyzing can also determine the free chlorine concentration of water according to either of the following formulae:

$$[\text{Free chlorine}]=[\text{Active chlorine}]_2(1+10^{(-\log([H^+]+C\lambda_2)-pKa)})$$

Or:

$$[\text{Free chlorine}]=[\text{Active chlorine}]_1(1+10^{(-\log([H^+]+C\lambda_1)-pKa)})$$

The means of analysis can also determine the active chlorine concentration of water according to the following formula:

$$[\text{Active chlorine}]=[\text{Free chlorine}]/(1+10^{(pH-pKa)})$$

the pH being determined by the previous formula.

In one variant, the free chlorine concentration and the pH of the water could be determined by following the same principle and implementing only one four-electrode amperometric sensor connected to means for controlling second means for generating acting on these means in such a way that they deliver a first voltage for a certain time and then another voltage.

6.4. Trials

Trials were conducted to verify the efficacy of a technique for measuring the free chlorine concentration chlorine of water according to the invention.

In a first step, a device according to the invention was put into contact with water containing no chlorine and with a pH ranging from 8.2 to 8.4. An emission of protons was maintained at the second working electrode. The intensity of the current at the terminals of the first working electrode and the reference electrode were then zero.

An identical number of drops of a hypochlorite solution was introduced twice into the water (arrows **1** and **2** in FIG. **4**). It is seen then that the intensity of the current at the terminals of the first working electrode and the counter electrode is proportional to the quantity of hypochlorite solution injected into water.

The production of protons at the second working electrode was then stopped (see arrow **3** in FIG. **4**). This was accompanied by a drop in the intensity of the current at the terminals of the first working electrode and the counter electrode to a value close to zero. This expresses the fact that the stoppage of the generation of protons in the membrane was accompanied by a stoppage of the conversion of hypochlorite ions into hypochlorous acid.

The resumption of the generation of protons (see arrow **4** in FIG. **4**) was again accompanied by the generation of a current, of which the intensity measured at the terminals of

the first working electrode and the counter electrode was proportional to the quantity of hypochlorite ions present in the water.

This trial clearly showed that the generation of protons in the membrane made it possible to convert the hypochlorite ions into hypochlorous acid and thus to shift the hypochlorous acid/hypochlorite ions equilibrium into a zone in which the hypochlorous acid concentration is appreciably equal to the free chlorine concentration.

The height of the stages obtained in response to the injections of a same quantity of hypochlorite solution is identical. The measurement of the current generated in response to these injections is therefore linear.

6.5. Other Advantages

The technique of the invention makes it possible to measure the free chlorine concentration of a water by approximation in lowering its pH in such a way that the active chlorine form of chlorine is preponderant and that its concentration is appreciably equal to that of the free chlorine.

The technique can especially be efficiently implemented by lowering the pH of the water to a value ranging from 5.5 to 6.5.

The invention claimed is:

1. Device for measuring the chlorine content of a water, said device comprising at least one amperometric sensor of chlorine comprising a reference electrode, a counter electrode, a first working electrode and a second working electrode, said reference electrode and said first working electrode being connected to a voltage generator for generating a difference in electric potential, said counter electrode and said first working electrode being connected to a current measuring device for measuring electric current, said counter electrode and said second working electrode being linked to a current generator for generating electric current, said device further comprising a membrane coating said first and second working electrodes, said membrane being in contact with said working electrodes and comprising a gel permeable to hypochlorous acid (HOCl) and to hypochlorite ions (OCl^-).

2. The device of claim **1** characterized in that said membrane is made of a polymer.

3. The device according to claim **2** characterized in that said polymer is Poly(2-hydroxyethyl methacrylate).

4. The device according to claim **1** characterized in that the device comprises a variable voltage generator for driving in order to implement or not implement said current generator.

5. The device according to claim **1** characterized in that the device comprises a second amperometric sensor of chlorine.

6. The device according to claim **5** characterized in that said first and second amperometric sensors of chlorine are identical.

7. The device according to claim **5** characterized in that said second amperometric sensor of chlorine comprises a second reference electrode, a second counter electrode and a single working electrode, said second reference electrode and second working electrode being connected to a second voltage generator for generating a difference in electric potential, said second working electrode and second counter electrode being connected to a second current measuring device for measuring current.

8. The device of claim **1** characterized in that the device comprises a variable voltage regulator for controlling the value of the intensity of the electric current delivered by said current generator.

9. The device according to claim **1** characterized in that said working electrodes assume the shape of disks.

10. The device according to claim **1** characterized in that said working electrodes assume the form of combs.

11. The amperometric sensor circuit of claim **1**, wherein the power supply and biasing circuit comprises a biopotentiostat.

12. The amperometric sensor circuit of claim **1**, wherein the power supply and biasing circuit comprises:

a first potentiostat configured to deliver the constant voltage between the first working electrode and the reference electrode; and

a separate, second potentiostat configured to deliver the constant current between the second working electrode and the counter electrode.

13. The amperometric sensor circuit of claim **1**, wherein the measurement circuit comprises a voltmeter or ammeter.

14. An amperometric sensor circuit operative to measure a chlorine concentration of water, comprising:

first and second working electrodes that are each coated with a respective hydrophilic membrane;

a power supply and biasing circuit configured to, based on a resistivity or conductivity of water in contact with the hydrophilic membranes, deliver a constant voltage between the first working electrode and a reference electrode, and to deliver a constant current between the second working electrode and a counter electrode;

a measurement circuit configured to measure a current between the counter electrode and the first working electrode; and

a processing circuit operatively connected to the measurement circuit, and configured to determine a chlorine concentration of the water based on the current measured by the measurement circuit.

* * * * *

제7장 연구개발성과의 보안등급

제1절 보안등급의 분류

보안과제	일반과제
	○

제2절 결정 사유

「국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정」 제24조의4에 해당하지 않음

제8장 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치장소)	NTIS장비 등록번호

제9장 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

제1절 안전 조치 이행 실적

1. 안전점검 실시
   가. 일상 안전점검
      (1) 연구활동 종사자 매일 자체 점검
      (2) 매월 첫째 금요일 안전점검 실시
   나. 정기 안전점검
      (1) 반기 1회 실시
      (2) 매년 1월 둘째주 화요일 실시(안전관리 담당자)

2. 연구실 안전 수칙 마련

3 연구활동 종사자 교육 훈련
   가. 안전 보건 교육 실시(분기 1회)
      (1) 2017년 1차
         - 일시 : 2017. 03. 22
         - 내용 : 산업안전보건법 등
      (2) 2017년 2차
         - 일시 : 2017. 05. 08
         - 내용 : 산업재해 발생 현황 및 잠재적 위험요인 등
      (3) 2017년 3차
         - 일시 : 2017. 09. 11
         - 내용 : 위험요소 감소를 위한 선택적 인식의 전환 등
      (4) 2017년 4차
         - 일시 : 2017. 10. 24
         - 내용 : 안전과 위험의 상관관계 등

4. 연구원 대상 건강검진 시행
   가. 건강검진 시행
      (1) 일시
         2017. 11. 21

제10장 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/ 특허명/ 기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/ 인용 횟수 등)
1	특허	전기량 적정 방식 휴대형 콘크리트 염화물 측정 시스템	대윤계기 산업(주)		대한민국		2016.11.30	단독 사사	
2	특허	전기량 적정 방식 휴대형 염화이온 측정장치	대윤계기 산업(주)		대한민국		2017.06.27	단독 사사	

제11장 기타 사항

제1절 제품 홍보 전시

1. 한국콘크리트학회 2017년도 봄 학술대회

가. 일시 : 2017년 05월 10일 ~ 2017년 05월 12일

나. 장소 : 휘닉스 제주

다. 세부 내용

(1) 한국콘크리트학회 2017년도 봄 학술대회 참석을 통한 건설용 계측기기 연구 동향 파악

(2) 한국콘크리트학회 2017년도 봄 학술대회 홍보부스를 이용 국토교통기술사업화지원사업 수행을 통해 개발한 염화물 측정기 시제품 홍보 및 소비자 의견 청취

- 한양대학교 건축구조물 내구성혁신 연구센터 이한승교수외 200여명 부스 방문 및 제품 상담





2. 2017 국토교통기술대전

가. 일시 : 2017년 05월 23일 ~ 2017년 05월 26일

나. 장소 : 킨텍스

다. 세부 내용

(1) 2017 국토교통기술대전 참가을 통한 건설용 계측기기 연구 동향 파악

(2) 2017 국토교통기술대전에 참가하여 국토교통기술사업화지원사업 수행을 통해 개발한 염화물 측정기 시제품 홍보 및 소비자 의견 청취

- 군산대학교 산학협력단 건설환경연구소 박광필교수외 200여명 부스 방문 및 제품 상담





3. 2017 레미콘 품질향상 세미나

가. 일시 : 2017년 09월 14일 ~ 2017년 09월 15일

나. 장소 : 한국콘크리트시험원

다. 세부 내용

(1) 한국레미콘공업협동조합연합회 2017 레미콘 품질향상 세미나 참석을 통한 레미콘 품질관리 동향 파악

(2) 한국레미콘공업협동조합연합회 2017 레미콘 품질향상 세미나 제품 홍보부스를 이용하여 국토교통기술사업화지원사업 수행을 통해 개발한 염화물 측정기 제품 홍보 및 소비자 의견 청취

- 한국레미콘공업협동조합연합회 이상훈과장외 200여명 부스 방문 및 제품 상담





4. 2017 레미콘 CEO 경영혁신 세미나

가. 일시 : 2017년 10월 24일 ~ 2017년 10월 26일

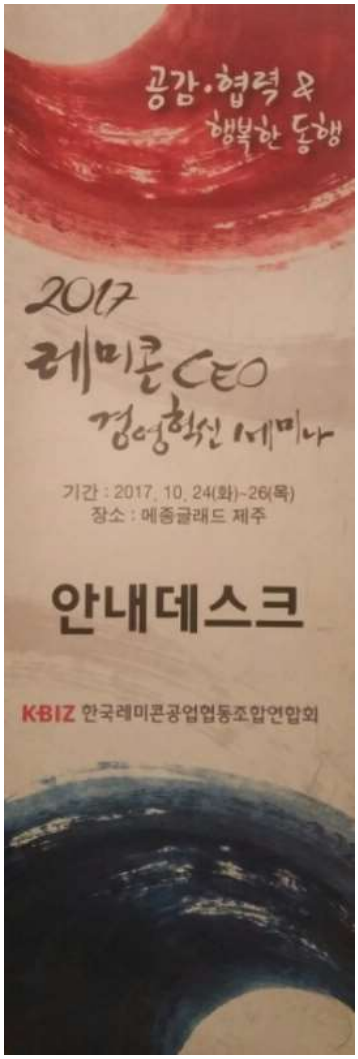
나. 장소 : 메종글래드 제주

다. 세부 내용

(1) 한국레미콘공업협동조합연합회 2017 레미콘 CEO 경영혁신 세미나 참석을 통한 레미콘 품질관리 동향 파악

(2) 한국레미콘공업협동조합연합회 2017 레미콘 CEO 경영혁신 세미나 제품 전시부스를 이용하여 국토교통기술사업화지원사업 수행을 통해 개발한 염화물 측정기 제품 홍보 및 소비자 의견 청취

- (주)태양레미콘 석찬영대표이사외 200여명 부스 방문 및 제품 상담





5. 한국콘크리트학회 2017년도 가을 학술대회

가. 일시 : 2017년 11월 01일 ~ 2017년 11월 03일

나. 장소 : 안동 그랜드호텔

다. 세부 내용

(1) 한국콘크리트학회 2017년도 가을 학술대회 참석을 통한 건설용 계측기기 연구 동향 파악

(2) 한국콘크리트학회 2017년도 가을 학술대회 홍보부스를 이용 국토교통기술사업화지원사업 수행을 통해 개발한 염화물 측정기 시제품 홍보 및 소비자 의견 청취

- 한국수력원자력(주) 시설환경팀 김석규팀장외 200여명 부스 방문 및 제품 상담





제2절 연구 결과 발표

1. 한국콘크리트학회 2017년도 가을 학술대회 포스터 발표

현장시험에 참여한 쌍용양회공업(주) 기술연구소 Concrete 연구실과 공동으로 현재 사용 중인 다양한 측정원리의 염화물 측정기 중 대표적인 3가지 원리의 염화물 측정기와 신규 개발된 염화물 측정기 시제품(DY-2504)을 사용하여 측정 결과 비교

가. 포스터



적정법 기반 염화물측정기에 의한 굳지않은 콘크리트의 염화물량 평가에 관한 실험적 고찰

쌍용양회공업㈜ 기술연구소 — 박 철, 김동석, 정연식

대윤계기산업㈜ 연구소 — 윤인준, 서민호

배경 및 목적

■ 연구배경

- 기존 휴대용 염화물 측정기의 경우 콘크리트내 존재하는 방해이온(NO_3^-, SCN^-, SO_4^{2-}, Br^- 등)의 영향에 의한 측정값의 신뢰도 저하 발생
  → 실제 존재하는 염화물량 대비 과대 측정
- 콘크리트의 현장 반입시 염화물량 과대 측정에 대한 품질 불만 요소 잠재

■ 연구목적

- 전기량 적정법을 기반으로 개선된 휴대용 염화물량 측정기(D사 개발)의 측정 정밀도를 표준시험방법 및 기존 이온전극법 기기와 비교 분석
- 개선된 휴대용 염화물량 측정기의 측정 정밀도 검토

기존 휴대용 염화물 측정기 (측정원리 : 이온전극법)

개선 휴대용 염화물 측정기 (측정원리 : 적정법)

표준시험방법 측정장비 (측정원리 : 적정법)

실험개요

■ 실험 수준 및 측정방법

구분	W/C (%)	C (kg/m³)	잔골재	측정항목	측정기		측정방법
수준-1	55	340	세척사	굳지않은 콘크리트 염화물량	A	휴대용 (이온전극법)	콘크리트내 직접삽입 (이온전극센서)
					B	휴대용 (적정법)	블리딩수 채취 및 적정
수준-2	55	340	해사		C	표준시험방법 (적정법)	블리딩수 채취 및 적정

- 동일한 콘크리트를 시료를 사용하여 측정기기별 염화물량을 평가
- 기존 측정장비의 경우 국내에서 가장 많이 사용되는 D사 제품(측정기A)을 사용
- 개선된 적정법 기반 측정장비(측정기B) 및 표준시험방법(측정기C)과 비교검토

실험결과

■ 콘크리트 염화물 측정 결과

측정기	염화물량(kg/㎥)				
	수준-1(측정값)		수준-1(이론값*)	수준-2(측정값)	수준-2(이론값)
A	1차	0.374	0.306	0.193	0.138
	2차	0.341		0.181	
B	0.297			0.132	
C	0.297			0.134	

*: 실험에 사용된 콘크리트 원재료(시멘트, 골재, 혼합수, 혼화제) 염화물량 측정값의 합

결 론

■ 측정기별 콘크리트 염화물 측정 결과는 다음과 같다.

- 선택 이온전극 원리를 사용하는 측정기(A)의 경우 표준시험방법 대비 높은 염화물량이 측정되었다.
- 적정법 원리를 사용하는 측정기(B)의 경우 표준시험방법(측정기C) 및 이론 염화물량에 근접한 측정값이 확보 되었다.
- 콘크리트 중의 존재하는 염화물량(Cl^-)에 대한 평가정밀도는 적정법 원리를 채용한 측정기(B)가 기존 측정기(A) 대비 높은 것으로 판단된다.

2054015/박철/콘크리트연구실/2017-10-20 19:03

DYS 대윤계기산업㈜ 쌍용양회공업주식회사 SsangYong Cement Industrial Co., Ltd.

나. Proceeding Paper

적정법 기반 염화물측정기에 의한 굳지않은 콘크리트의 염화물량 평가에 관한 실험적 고찰

An Experimental Study on the Evaluation of Chloride Content of Fresh Concrete by Titration Method Based Chloride Analyzer

박 철* 김 동 석** 정 연 식*** 윤 인 준**** 서 인 호*****

Park, Cheol Kim, Dong Seuk Jung, Youn Shik Yoon, In Jun Seo, In Ho

ABSTRACT

The standard method for measuring the amount of chloride in concrete is complicated and has limitations to be evaluated indoors. Therefore, it is impossible to apply on the field. In domestic, chloride analyzer using a selective ion electrode having high speed and portability is widely used. However, there is a problem that the measurement accuracy is lowered due to the influence of the interfering ions in the concrete. In this study, the accuracy of the improved portable chloride analyzer was evaluated based on the electric quantity titration method, and it was confirmed that the measurement accuracy was high compared with selective ion electrode type analyzer.

요 약

콘크리트 중의 염화물량을 측정하는 표준방법은 분석방법이 복잡하며, 실내에서 이루어져야 하는 제약사항이 있어서 현장에 타설되는 콘크리트의 염화물량을 신속하게 평가하는 것이 불가능하다. 현재 국내에서는 신속한 측정 및 휴대가 가능한 선택성 이온전극법 원리를 채용한 염화물측정기가 가장 널리 이용되고 있으나, 콘크리트 중에 존재하는 방해이온의 영향에 의해 측정정밀도가 저하되는 문제점이 있다. 본 연구에서는 전기량 적정법을 기반으로 개선된 휴대용 염화물량 측정기의 측정 정밀도를 평가하였으며 실험결과 적정법 원리를 사용하는 측정기의 평가 정밀도가 높은 것을 확인하였다.

1. 서 론

콘크리트 중의 염화물량을 측정하는 표준방법으로는 질산은적정법, 흡광도법, 전위차적정법, 이온전극법 등이 있다. 그러나 전술된 시험방법은 분석 절차상 전처리 방법이 복잡하며, 실내에서 이루어져야 하는 제약사항이 있어서 현장에 타설되는 콘크리트의 염화물량을 신속하게 평가하는 것이 불가능하다. 따라서 현재 국내에서는 신속한 측정 및 휴대가 가능한 이온전극법 원리를 채용한 염화물측정기가 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 콘크리트 제조시 원료의 다양화, 화학혼화제 사용 등에 따라 콘크리트 내에는 NO_3^-, SCN^-, SO_4^{2-}, Br^- 등과 같은 음이온이 존재하게 되며 이와 같은 음이온은 이온전극의 측정값에 방해작용을 발생시켜 측정 결과의 신뢰도에 영향을 미치는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 전기량 적정법을 기반으로 개선된 휴대용 염화물량 측정기의 측정 정밀도를 표준방법 및 기존 이온전극법 기기와 비교 분석하였다.

* 정회원, 쌍용양회공업(주), 기술연구소 콘크리트연구실, 선임연구원
** 정회원, 쌍용양회공업(주), 기술연구소 콘크리트연구실, 수석연구원
*** 정회원, 쌍용양회공업(주), 기술연구소, 소장, 공학박사
**** 정회원, 대윤계기산업(주), 연구소, 수석연구원, 이학박사
***** 정회원, 대윤계기산업(주), 연구소, 소장

2. 실험계획 및 방법

본 연구의 실험계획을 표 1에 나타낸다. 동일한 콘크리트를 시료를 사용하여 측정기기별 염화물량을 평가 하였다. 기존 측정장비의 경우 국내에서 가장 많이 사용되는 D사 제품을 사용하였고, 개선된 적정법 기반 측정장비 및 표준시험방법과 비교검토 하였다.

표 1. 실험계획 및 방법

구분	W/C(%)	C(kg/m³)	잔골재	측정항목	측정기		측정방법
수준-1	55	340	세척사	굳지 않은 콘크리트 염화물량	A	휴대용 (이온전극법)	콘크리트 내 직접 삽입(이온전극센서)
수준-2	55	340	해사		B	휴대용 (적정법)	블리딩 수 채취 및 적정
					C	표준시험방법 (적정법)	블리딩 수 채취 및 적정



A. 기존 측정장비(이온전극법)



B. 개선 측정장비(적정법-D사)



C. 표준시험방법 측정장비

그림 1. 염화물 측정기

3. 결과 및 고찰

콘크리트 제조 조건별 굳지 않은 콘크리트의 염화물량 측정 결과를 표2에 나타낸다. 측정결과 표준시험방법과 비교하여 기존 국내에서 활용되고 있는 측정기(A)의 경우 측정된 염화물량의 절대값 높게 측정되었으며, 측정 회차 간 측정값의 변동성도 확인되었다. 적정법을 채용한 측정기(B)의 경우 표준시험방법과 동일한 범위의 측정값이 확인되었다.

표 2. 실험결과

측정기	염화물량(kg/m³)				
	수준-1(측정값)		수준-1(이론값*)	수준-2(측정값)	수준-1(이론값)
A	1차	0.374	0.306	0.193	0.138
	2차	0.341		0.181	
B	0.297			0.132	
C	0.297			0.134	

* : 실험에 사용된 콘크리트 원재료(시멘트, 골재, 혼합수, 혼화제) 염화물량 측정값의 합

4. 결 론

염화물량 측정기별 콘크리트중의 염화물량 측정결과 이온전극법 원리를 이용하는 측정기(A)의 경우 표준시험방법(C) 대비 높은 염화물량이 측정되었으며, 적정법 원리를 이용하는 측정기(B)의 경우 표준시험방법 및 이론 염화물량과 유사한 측정값이 확보되는 결과로 콘크리트 중의 염화물량에 대한 평가정밀도가 높은 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 국토교통부의 재원으로 국토교통과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구사업(국토교통과학기술진흥원에서 부여한 과제번호 : 17TBIP-C110826-02)입니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 魚本, 辻, 米澤, 國府,"イオン電極法によるフレッシュコンクリート中に塩化物イオン含有量測定方法(2)", 生産研究, Vol.39, No.12, 1987.12

2. 레미콘 연합회보(Vol. 219, 2017 11・12) 기고

현장적용시험의 일환으로 한국콘크리트시험원과 공동으로 진행한 염화물 측정기 적합성 평가 결과를 레미콘 연합회보(Vol. 219, 2017 11・12)에 기고



1. 서론

일반적으로 콘크리트의 철근은 강알칼리성 환경에서 표면에 부동태피막이라고 하는 얇은 산화 피막을 형성하여 부식환경으로부터 보호를 받고 있다. 이러한 철근은 알칼리 성분의 용출과 콘크리트의 중성화에 따라 알칼리도가 저하하거나 콘크리트 속에 유해한 성분이 혼입되면 철근은 활성상태로 되어 부식하기 쉽게 된다.

철근의 부동태 피막을 파괴하는 유해성분에는 할로겐족 이온(Cl^-, Br^-, I^-), 황산염이온(SO_4^{2-}), 황화물이온(S^{2-})과 같은 음이온 등이며, 이들 중 가장 큰 영향을 주는 것은 염화물 이온(Cl^-)이며 부동태 피막의 약한 부분에 흡착하여 피막을 국부적으로 파괴하여 철근부식의 주요 원인이다. 그러므로 국내 · 외에서는 이러한 염화물량에 대해 기준을 정해 규제하고 있는 상황이다.

표 1 철근의 부동태피막을 파괴하는 유해성분

구 분	종 류
유해성분	• 할로겐족 이온(Cl^-, Br^-, I^-) • 황산염이온(SO_4^{2-}) • 황화물이온(S^{2-})

현재 국내에서 사용되고 있는 염화물 측정기는 주로 이온전극법 방식으로 시멘트 및 혼화재료에 기인한 방해이온의 영향을 받는다. 염소이온선택성 전극은 멤브레인에 의해 특정 이온만이 선택적으로 감응할 수 있도록 제조되어 있으며, 염소이온과 유사한 친유성 음이온들이 감응하여 염소이온과 유사한 전위차를 가지기 때문에 염화물이온으로 과대평가 이루어지고 있다.

이러한 기존 염화물 측정기의 염소이온선택 전극은 최적 측정 pH 범위가 pH 5~6 이지만 콘크리트 시료(약 pH 12 수준)로부터 전처리없이 염화물 함유량을 측정하기 때문에 분석편차가 발생(KS 규정방식에서는 시료를 산으로 전처리)한다.

또한 기존 염화물 측정기의 교정용 표준용액(0.1 % 및 0.5 % NaCl 용액)의 부정확성(검정선의 오류), 1회 측정 후 전극의 안정화시간(연속측정 시 편차 증대), 센서의 성능(노후화), 측정 시 센서를 손으로 접촉(전위차변화 증대) 등에 따라 측정값의 재현성이 떨어질 가능성이 높다.

그러므로 방해이온의 영향을 배제할 수 있는 전위차 적정방식을 적용한 휴대용 염화물 측정기의 적합성을 평가하기 위하여 기존 휴대용 염화물 측정기 (이온 전극법), 일본 산 휴대용 염화물 측정기 (전위차 적정법), 전위차 적정기 (전위차 적정법) 및 질산은 적정법을 이용하여 비교 분석하였다.

2. 평가방법

굳지 않은 콘크리트에 함유된 염화물량을 구하기 위해 콘크리트에서의 물의 염소이온 농도를 분석하기 위한 방법은 KS F 4009 「레디믹스트 콘크리트」의 부속서 A에 나타낸 KS I 3206 「공업용수의 시험방법」과 KS M 0013 「전기 화학적 분석 방법」에 명시되어 있으며, ① 흡광광도법 ② 질산은 적정법 ③ 이온 전극법 ④ 전위차 적정법 – 전기 화학적 분석 방법이 있다.

전위차 적정방식을 적용한 휴대용 염화물 측정기의 사양은 표 2와 같으며, 적합성을 평가하기 위하여 15개 레미콘 공장에서 출하 되는 레미콘 블리딩 수를 채취하여 염화이온 농도평가를 평가하였다. 또한 블리딩 수는 KS F 4009 부속서 A에 따라 굳지 않은 콘크리트의 윗면에 떠오른 물을 채취하였으며, 분석에 필요한 150 mL ~ 250 mL를 채취하였다.

표 2 전위차 적정방식을 적용한 휴대용 염화물 측정기의 사양

구 분	내 용
측 정 방 식	전위차 적정법
측 정 항 목	염화 이온(Cl^-) 농도(%) / 염화 나트륨(NaCl) 농도(%) / 총 염화이온량(kg/m³)
측 정 범 위	0.001 % ~ 3.0 % Cl^-(염화이온 농도)
분 해 능	0.0001 %
정 확 도	표준치(표시치)의 ±10 %

구 분	측정방식	특 징	비 고
신규 염화물측정기 (DY-2504)	전위차 적정법	• 기존 장비에 비해 소요시간이 있음 • 기존 장비에 비해 신뢰성이 높음	
기존 염화물측정기 (DY-2501α)	이온 전극법	• 쉽고 편리함 • 레미콘 현장에서 사용중인 방법 • 방해이온의 영향을 받음	
일본 산 염화물측정기 (Salmate-100)	전위차 적정법	• 기존 장비에 비해 소요시간이 있음 • 기존 장비에 비해 신뢰성이 높음	
질산은 적정세트	질산은 적정법	• 시간이 소모되고 작업이 번거로움 • 숙련도가 요구됨 • 신뢰성이 높음	
전위차 적정기	전위차 적정법	• 장비가 고가임 • 신뢰성이 높음	

그림 1 염소이온 농도 측정기기

그림 1은 평가에 사용된 염화이온측정기기를 나타낸 것이다.



그림 2 각 레미콘공장에서 채취한 블리딩 수

각 기기를 이용하여 측정 된 염소이온 농도를 각 레미콘 규격에 사용된 단위수량을 곱하여 아래와 같이 염화물 함유량을 구하여 비교 분석하였다.

$$\text{염화물 함유량}(kg/m^3) = Cl^- \times \frac{1}{100} \times W$$

여기서, Cl^- : 블리딩수의 염소이온농도(%), W : 단위수량

3. 염소이온 농도 및 염화물 함유량 측정결과

15개 레미콘 공장에서 채취한 블리딩 수를 각 기기를 이용하여 측정한 염화물 함유량 결과는 그림 3에서 나타내었다.

전위차 적정방식을 적용한 휴대용 염화물 측정기(504)로 측정한 염소이온 농도 값의 경우 G시료와 H시료를 제외 한 나머지 시료의 경우 비교 시험기기 들로 측정한 염소이온 농도 값과의 차가 ±0.001 % ~ 0.009 %를 나타내고 있는 것을 확인하였다. 또한 G시료와 H시료의 경우 기존 염화물 측정기를 제외한 측정기기들의 염소이온 농도 측정값은 각각 0.176 % ~ 0.183 % 및 0.152 % ~ 0.159 %를 나타내어 큰 차이가 없는 것으로 확인하였으나 기존 염화물 측정기는 각각 0.409 % 및 0.451 %를 나타내는 것을 확인하였다.

그렇지만 G시료와 H시료의 경우 상대적으로 높은 염소이온 농도 값으로 인해 기존 염화물 측정기의 경우 0.233 % 및 0.295 % 높은 염소이온 농도 값을 나타낸 것을 확인하였으며, 이는 일정 농도 이상의 높은 염소이온 값을 나타내는 경우 기존 염화물 측정기는 방해이온이 전극의 전위에 영향을 주어 과대하게 평가하는 것으로 생각된다.

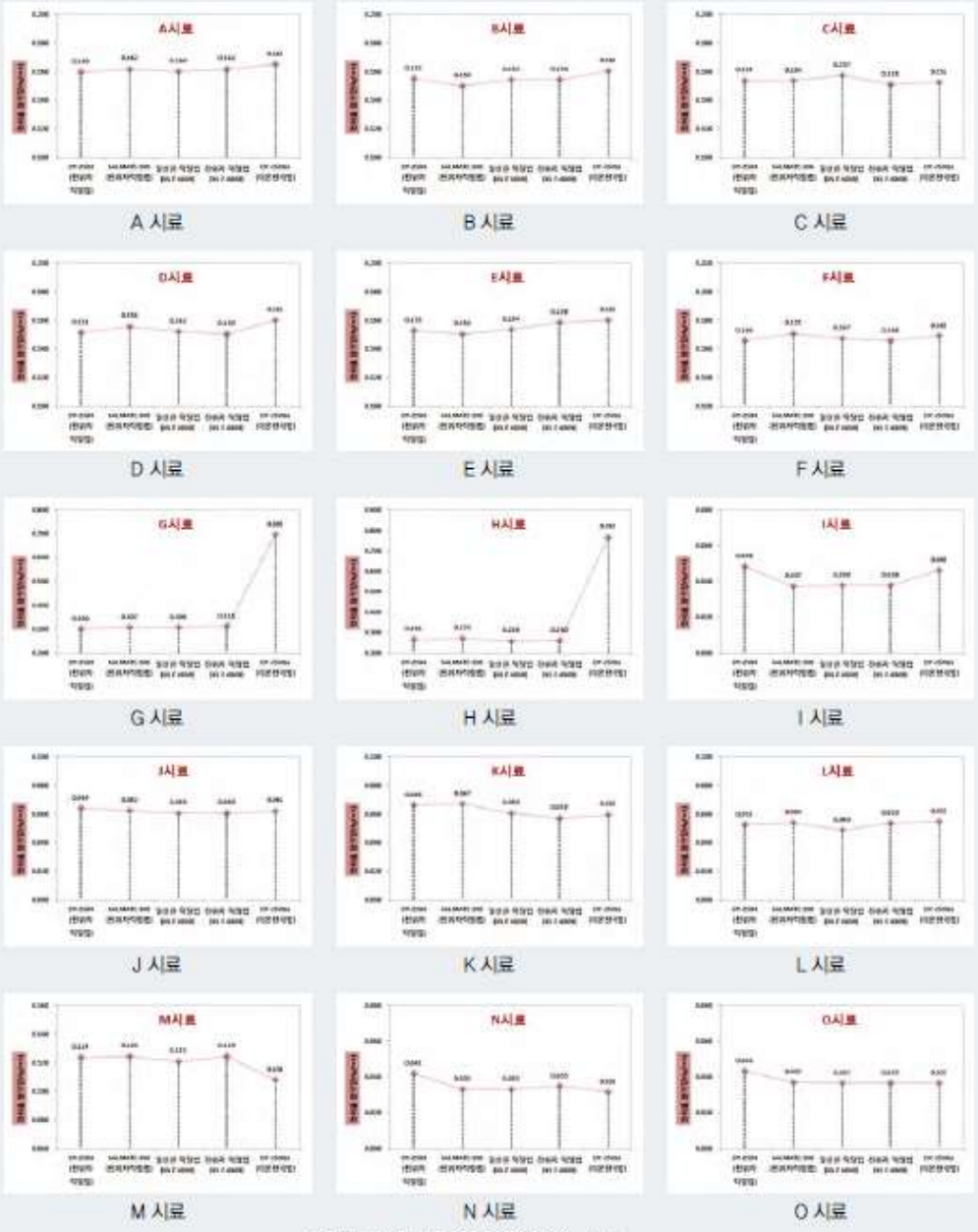
이와 반대로 일정 농도 이하에서는 5가지 측정기에서 측정된 염소이온 농도값은 큰 차이가 없는 것을 확인하였다.

각 기기를 이용하여 측정 된 염소이온 농도를 각 레미콘 규격에 사용된 단위수량을 곱하여 구한 염화물 함유량을 나타낸 그림 3에서 보면 염소이온 농도값과 마찬가지로 전위차 적정방식을 적용한 휴대용 염화물 측정기로 측정한 염화물 함유량의 경우 G시료와 H시료를 제외 한 나머지 시료의 경우 비교 시험기기 들로 측정한 염화물 함유량이 유사한 값을 나타내는 것을 확인하였다.

또한 G시료와 H시료의 경우 기존 염화물 측정기를 제외한 측정기기들의 염화물 함유량은 각각 0.300kg/m³ ~ 0.311 kg/m³ 및 0.258 kg/m³ ~ 0.270 kg/m³를 나타내어 큰 차이가 없는 것으로 확인하였으나 기존 염화물 측정기는 각각 0.696 kg/m³ 및 0.767 kg/m³를 나타내어 약 2배 이상 차이가 나는 것을 확인하였다.

특히 H시료의 경우 기존 염화물 측정기에서 측정된 염화물 함유량이 0.767 kg/m3로서 KS F 4009에서 규정한 기준치 0.30 kg/m³ 를 2배 이상 초과하는 결과를 나타내었으나, 나머지 측정기기 들은 기준치 내에 만족하는 것을 확인하였으며, G시료와 H시료의 경우 전위차 적정방식을 적용한 휴대용 염화물 측정기에 비해 기존 염화물 측정기의 경우 0.396 kg/m³ 및 0.502 kg/m³ 높은 염화물 함유량을 나타낸 것을

확인하였다. 이와 반대로 일정 농도 이하에서는 5가지 측정기에서 측정된 염화물 함유량은 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 그림 4는 전체적인 염화물 함유량을 나타낸 것이다.



A 시료 B 시료 C 시료

D 시료 E 시료 F 시료

G 시료 H 시료 I 시료

J 시료 K 시료 L 시료

M 시료 N 시료 O 시료

그림 3 각 시료의 염화물 함유량(kg/m³)

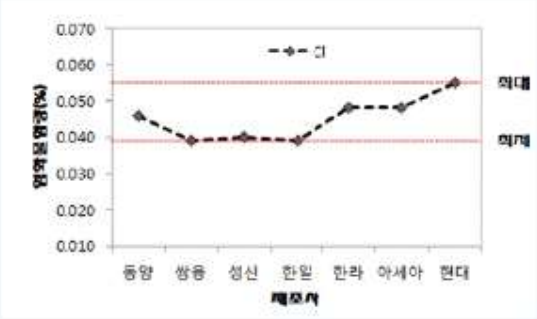


그림 4 염화물 함유량(kg/m³)

4. 결론

전위차 적정방식을 적용한 신규 휴대용 염화물 측정기의 적합성을 평가하기 위하여 15개 레미콘 공장에서 출하 되는 레미콘 블리딩 수를 채취하여 염화이온 농도 및 염화물 함유량 평가을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 기존 휴대용 염화물 측정기(이온 전극법)의 경우 일정 농도 이상에서 나머지 방법들에서 측정된 결과보다 높은 염화이온 농도결과를 나타내는 것을 확인하였다.

2) 기존 휴대용 염화물 측정기(이온 전극법)를 제외한 나머지 방법에서 측정한 염화이온 농도 및 염화물 함유량 결과가 전위차 적정방식을 적용한 휴대용 염화물 측정기의 결과와 큰 차이가 없는 것을 확인하였다.

그러므로 전위차 적정방식을 적용한 휴대용 염화물 측정기의 경우 일본 산 휴대용 염화물 측정기(전위차 적정법), 전위차 적정기(전위차 적정법) 및 질산은 적정법과 비교하여 유사한 결과값을 나타내고 있어 현장 적용에 큰 문제가 없을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 대한건축학회, 건축공사표준시방서, 2013.
2. 콘크리트시공기술위원회, "콘크리트 제조, 운반 및 타설", 한국콘크리트학회, 2013.
3. 특수환경콘크리트위원회, "해양 콘크리트의 염해 내구성 및 설계", 한국콘크리트학회, 2010.
4. 특수환경콘크리트위원회, "콘크리트 구조물의 철근 부식 진단과 방지대책", 한국콘크리트학회, 2014.
5. 한국산업표준, "KS F 4009(레디믹스트 콘크리트)", 2016.
6. 한국산업표준, "KS F 4009-부속서 A(굳지 않은 콘크리트에서의 물의 염소이온 농도 시험방법)", 2016.
7. 한국산업표준, "KS I 3206(공업용수의 시험 방법)", 2008.
8. 한국산업표준, "KS M 0013(전기 화학적 분석 방법)", 2002.

제3절 제품 제조원가 분석

개발 제품의 사업화 과정에서 합리적으로 제품 판매 가격을 책정하기 위하여 원가계산용역기관인 (사)한국물가정보에 개발된 염화물 측정기(DY-2504)에 대한 원가계산 용역을 의뢰하여 제품 판매 가격 책정에 반영하였다.

대윤계기산업(주) 위촉

염화물측정기 [DY-2504]에 대한

原價檢證調査報告書

2017년 10월

企劃財政部許可

사단법인 한국물가정보

TEL.774-7200(代) FAX.756-0792

Ⅰ. 원가계산보고서 [본문]

대윤계기산업㈜ 대표이사 귀하

당 기관에서는 대윤계기산업㈜에서 의뢰하신 하기 건명에 대하여 예정가격 작성기준[기획재정부 계약예규 제319호, 2016.12.30.]에 의거 산출한 금액은 아래와 같습니다.

======== 아 래 ========

건 명	단위	수량	금 액	
염화물측정기 [DY-2504]	SET	1	3,146,000	

※ 부가가치세 포함

2017년 10월

사 단 법 인 한 국 물 가 정 보

회 장 노 영 현

책 임 연 구 원 홍 성 일

제4절 사업화 실적

연구개발을 통해 개발하고자 하는 전기량 적정 방식의 휴대가 가능한 콘크리트 염화이온 측정 시스템 시제품을 개발하였고, 시작품을 이용한 다양한 현장적용시험(쌍용양회공업(주) 기술연구소, (주)동양/건재부문 기술연구소, 한국콘크리트시험원)을 통하여 도출된 콘크리트 염화이온 측정 데이터 분석을 통한 개선 사항 등 현장적용시험 결과를 반영하여 판매 가능 수준의 최종 시제품을 제작하였다.

제품 개발과 병행하여 개발 제품에 대한 생산 공정 표준화 방안, 기존 생산라인 활용 방안, 주요 부품 자재 확보 방안 등 생산 계획을 수립하였고, 건설용 계측기기 판매 대리점 및 공급업체 등 기존 판매망을 적극 활용한 제품 판매를 진행하여 매출이 발생하였다.

순번	사업화명	사업화내용	매출처	매출액 (천원)	매출일	비고
1	염화물 측정기	염화물 측정기 (DY-2504) 판매	디와이미터	5,800	2017. 11. 27	
2	염화물 측정기	염화물 측정기 (DY-2504) 판매	한국건설표준연구원(주)	3,100	2017. 12. 12	



프리빌

전자세금계산서 (공급자 보관용)

책번호 / 권 / 호 / 일련번호 / 승인번호 20171127-41000006-29636542

공급자	등록번호	113-81-32146	종사업장번호		공급받는자	등록번호	140-06-45286	종사업장번호	
	상호(법인명)	대윤계기산업(주)	성명	서인호		상호(법인명)	디와이미터	성명	서윤환
	사업장주소	서울 구로구 구로3동 197-7 에이스테크노타워2차 207호				사업장주소	경기 시흥시 복감동 238-7 2필지		
	업태	제조업외	종목	계량기외		업태	제조	종목	계측기기

작성			공급가액											세액										수정사유
년	월	일	공란수	백	십	억	천	백	십	만	천	백	십	일	십	억	천	백	십	만	천	백	십	일	
2017	11	27	4					5	8	0	0	0	0	0					5	8	0	0	0	0	

비고

월	일	품목	규격	수량	단가	공급가액	세액	비고
11	27	염분측정기(경화용)	DY-2504B	2	2,900,000	5,800,000	580,000	

합계금액	현금	수표	어음	외상미수금	이 금액을 영수 함.
6,380,000					청구

대윤계기산업(주)

[별지 제 11호 서식] 프리빌 [작성]

전자세금계산서 (공급자 보관용)

책번호	권	호
일련번호		
승인번호	20171212-41000006-29924203	

공급자	등록번호	113-81-32146	종사업장번호		공급받는자	등록번호	616-81-57966	종사업장번호	
	상호(법인명)	대윤계기산업(주)	성명	서인호 ㊞		상호(법인명)	한국건설표준연구원(주)	성명	이관종 ㊞
	사업장주소	서울 구로구 구로3동 197-7 에이스테크노타워2차 207호				사업장주소	제주도 제주시 애월읍 광령리 26-1		
	업 태	제조업외	종목	계량기외		업 태	서비스외	종목	시험 외

작 성			공 급 가 액											세 액									수정사유
년	월	일	공란수	백	십	억	천	백	십	만	천	백	십	일	십	억	천	백	십	만	천	백	십	일	
2017	12	12	4					3	1	0	0	0	0	0					3	1	0	0	0	0	

비 고

월	일	품목	규격	수량	단가	공급가액	세액	비고
12	12	경화용염화물측정기	DY-2504B	1	3,100,000	3,100,000	310,000	

합계금액	현금	수표	어음	외상미수금	이 금액을 영수 함.
3,410,000					청구

22226-28131일 '86. 3. 27 승인 대윤계기산업(주) 인쇄용지(특급) 34g/m2 182mm x 128mm

제12장 참고 문헌

1. 기술표준원, “한국산업표준(KS) 인증심사기준(KS F 4009), 2015.
2. 국토교통부, “건설공사 품질관리 업무지침”, 2015.
3. 국토교통부, “레미콘·아스콘 품질관리 지침”, 2014.
4. 국토교통부, “레미콘 현장배치플랜트 설치 및 관리에 관한 지침”, 2014.
5. KS F 2515, “골재 중의 염화물 함유량 시험 방법”, 2014.
6. KS F 2717, “경화된 콘크리트 염화물 이온 함유량 측정방법”, 2013.
7. KS F 2713, “콘크리트 및 콘크리트 재료의 염화물 분석 시험방법”, 2012.
8. KS F 2714, “모르타르 및 콘크리트의 산-가용성 염화물 시험방법”, 2012.
9. KS F 2715, “모르타르 및 콘크리트의 수용성 염화물 시험방법”, 2012.
10. KS F 4009, “레디믹스트 콘크리트”, 2011.
11. KS I 3206, “공업용수의 시험 방법”, 2008.
12. KS M 0013, “전기 화학적 분석 방법”, 2002.
13. KS M 1041, “염화물 이온 표준 용액”, 2014.
14. 대한건축학회, 건축공사표준시방서, 2016.
15. 강창운, 류득현, 이재삼, 윤경호, 임채용, “흡광광도법을 이용한 고정밀도의 콘크리트 염화물 분석기 개발 및 성능평가”, 한국콘크리트학회 2011년도 가을 학술대회 논문집, v.23 n.2, 265-266, 2011.
16. 양승규, 박철, 손영준, 김동석, 하재담, “시험방법에 따른 굳지 않은 콘크리트의 염화물 함유량 평가 ”, 한한국콘크리트학회 2012년도 가을 학술대회 논문집, v.24 n.2, 197-178, 2012.
17. D. M. Coulson, and L. A. Cavanagh, “Automatic chloride analyzer“, Anal. Chem., 32, 1245-1247, 1960.
18. A. Cedergren, and G. Johansson, “Coulometric trace determination of chloride“, Talanta, 18, 917-925, 1971.
19. C. E. Champion, and G. Marinenko, “Erors in coulometric chloride titrations due to photodecomposition of silver chloride“, Anal. Chem., 41, 205-207, 1969.
20. G. Marinennko, and J. K. Taylor, “Precise Coulometric Titrations of Halides“, J. Research NBS 67A (Phys. and Chem.), No. 1, 31-35, 1963.
21. ISO 9297:1989(E) Water quality - Determination of Chloride - Sliver nitrate titration with chromate indicator (Mohr’s method).
22. ASTM C 1152 Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete.
23. ASTM C 1218 Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete.