

일정전류 비평형교류부릿지에 의한 전도도측정과 황의 정량

채명준* · 최규원

성균관대학교 화학과 · 서울문리대 화학과

(1970. 8. 12접수)

An Unbalanced A.C. Bridge with High Voltage Source for the Conductometric Determination of Sulfur in Iron Ores

by

Myungzoon Czae · Q. Won Choi

*Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University and Department of
Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Seoul National University,
Seoul, Korea*

(Received Aug. 12, 1970)

ABSTRACT

A simple and convenient device for deflection-type direct reading the variations in electrolytic conductance is described and applied to the analysis of sulfur by combustion- H_2O_2 oxidation method. The apparatus consisted of a high resistance-ratio bridge in which the other adjacent arms are the differential cells. By adopting unusually high a-c voltage source for the bridge excitation, the a-c method for unbalanced bridge is established, decreased sensitivity owing to reduced bridge factor, 0.01, is overcome and also the absolute sensitivity and linearity are greatly improved. Over 50% variations in impedance of the balanced cell, within 1% deviation from the linearity can be attained with a volt (rms) order of output which was detected directly with VTVM without further amplification. Analysis of the bridge shows that these useful features are natural result of the constant current character of the high source impedance generator and the performance of the device agreed with the theoretical predictions. A standard procedure for the rapid analysis of sulfur using the bridge is also given, the analytical accuracy was approximately 1%. A determination takes not more than 5 minutes.

머 리 말

분석목적으로 측정되는 여러가지 전기적변수
중에서 용액의 전기전도도는 평형식 Wheatstone

※ 서신연락자

bridge를 써서 비교적 쉽게 측정할 수있으므로
이의 측정은 오래전 부터 적정의 종말점 검지수
단으로는 물론¹⁾ 직접전도도분석법으로도 유용하
게 쓰여오고있다²⁾⁻⁴⁾ 특히 근래에와서 합금, 광석
및 석유산물중의 탄소^{4),5)} 또는 황의^{6),7)} 분석에

절대적인 응용가치가 인정됨에 따라 전도도 측정 방법 자체의 신속 간편함과 경제성이 요구되게 되었다.

전해질 용액의 전도도 측정은 Kohlrausch 이래 (1868년) 저압 교류 부릿지의 한 변에 한 개의 셀을 넣고 평형시키는 비교 측정 방법에 의한 것으로 셀의 Reactance 성분 때문에 수반되는 보다 복잡한 문제가^{15), 16)} 제기된다. 셀의 설계, 부릿지 원, 증폭 장치 및 검출 지시 계통의 문제 외에도 stray, earthing 및 shifting capacity 따위의 영향을 없애거나 줄이기 위한 grounding, shielding^{8), 9), 10), 11), 16)} 등이 엄밀한 임피던스 평형을 얻기 위해서 복잡성을 더하게 된다. 뿐만 아니라 저압 교류 부릿지로는 높은 용액 같은 큰 저항 (100KΩ 이상)의 정확한 측정이 곤란하여 높은 직류 전원을 사용하는 직류 방법이 쓰여왔다^{12), 13), 14)} 그러나 용액의 분극 효과 같은 직류 고유의 결점을 극복하기 위한 실험적인 까다로움 때문에 이 직류 방법은 실제 별로 응용이 안되고 있음은 주지의 사실이다.

한편 부릿지 원으로 직류를 쓰는 기체의 검출제나 Pirani gage 같은 열전도도 셀, resistance strain gage 또는 열화학적 측정 장치 따위의 비전해질성 저항 트랜스듀서는 비교 측정식이 아닌 바로 기우름 읽기 형이다. 이와 같은 비평형 부릿지는 평형 조정이 필요 없으므로 사용이 간편하고 신속하나 active arm의 저항 변화에 따른 비평형 출력의 직선성이 유지되는 범위가 좁을 뿐 아니라 감도, 출력 저항의 matching, 위상 관계 때문에 교류 방법을 쓸 수 없었다. 실제로 전해질의 전도도 측정용 바로 기우름식 기기로는 정밀성이 매우 거치 큰 A.C. Electrodynamometer와 Ohmmeter 회로를 이용한 것뿐이다¹⁷⁾

저자들은 보다 정확한 전해질 용액의 전도도 측정용 비평형 기우름식 교류 부릿지를 고안하였다. 고압의 교류를 부릿지 원으로 쓰는 이 새로운 부릿지는 부릿지 인자¹⁸⁾가 작고 넓은 범위에서 직선성이 유지된다. 이를 이용하여 질량 분석기의 황을 정량하는 실험법을 아울러 검토하였다.

실 험

부릿지와 교류 전원 부릿지의 실제 회로 도인

Fig. 1에서 R_1, R_7, R_9 와 R_2, R_8, R_{10} 들이 각각 resistance-ratio arm을 이루고 별도로 설계 제작한 셀 (Fig. 2)을 연결하므로써 부릿지 원이 된다. 이 ratio-resistance는 셀의 저항과 감도 선택에

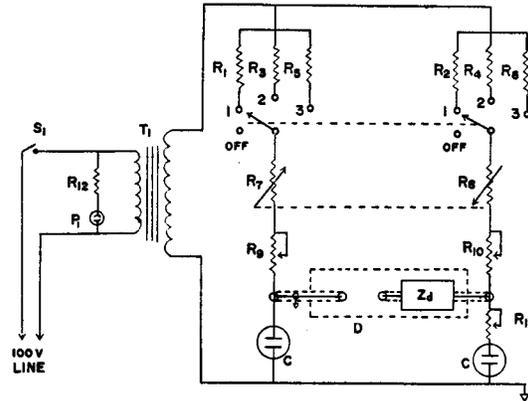


Fig. 1. Unbalanced deflection type bridge circuit

R_1, R_2 . 1 megohms, 1%, 1 w

R_7, R_8 . 1 megohms, ganged variable

R_3, R_4 . 4.99 megohms 1 w

R_9, R_{10} . 250K ohms

R_5, R_6 . 10.5 megohms 1 w

R_{11} . 300K ohms Hellipot

S_1 . S.P.S.T. toggle switch

S_2 . double sections, 4 position, nonshorting, ceramic rotary switch

T_1 . 1450 V, 15mA, plate power transformer, N.Y.T.C. No. 21578

P_1 . Ne 51 pilot lamp

R_{12} . 68k ohms, 1/2 W.

C. Cells

D. Detector with input impedance Z_d

따라 두점의 베자리 선택 스위치 S_2 에 의하여 같은 값을 갖는 한쌍씩이 회로에 연결된다. 부릿지 원의 주요부분을 이루는 R_1 에서 R_6 까지의 저항으로는 inductance가 작은 탄소피막정밀저항체를 사용하였다. R_7 에서 R_{10} 까지의 저항은 기기의 영점-평형 조절용이다. 초벌조절용(coarse) R_7 과 R_8 은 연동된 가감저항체로 조절효과를 크게 하기 위하여 하나가 커지는 방향으로 돌리면 다른 하나는 감소하도록 CCW와 CW점에 각각 반대로 연결하였다. R_{11} 에는 duodial (Beckman)을 불러 필요에 따라 영지시계와 함께 쓰면 종래

의 영평형식으로도 쓸수 있도록 하였다. 부릿지 원으로는 상용 60HZ를 T_1 으로 1450V로 올려 썼으며 line전압의 변동이 심한 경우에는 일정전압 트랜스(Sola, 120VA)를 겸하여 썼다. 모든 부속 품과 T_1 은 $20 \times 15 \times 8$ cm의 사시에 고정하였다. 회로도(Fig. 1)에 나타낸 이외의 부품으로 셀들을 연결할 pinding post로는 coaxial connector (Amphenol, type 83) 두개, 검출지시계 연결용으로는 test point용 tip jack(G-C Electrocraft)를 같은 사시에 붙히고 설드선으로 배선하였다. 셀과의 연결은 짧은(45cm) 동축케이블끝에 alligator clips를 달아 전극을 집도록하였다. 부품배치와 배선은 전원이 고압임을 염두에 두고 위험이 없도록 주의할 기술였다.

검출지시계 비평형전압검출을 위한 지시계로는 교류입력저항이 (Z_d) $IM\Omega$ 인 진공관전압계(VTV M, Heath, Model IM-10)를 바로 사용하여 교류 눈금의 위치 (0~1.5VFS)에서 실효전압을 재었다. Fig. 1의 부릿지는 leak conductance가 큰 De Sauty부릿지와 같으므로 검출전압은 부릿지 원과 같은 위상이다. 따라서 보다 정밀한 결과 를 요할 때에는 부릿지원을 기준위상으로 잡아 phase sensitive Detection^{19), 20)}을 하면 좋으나 우리의 목적에서는 실효값으로 충분하였다.

흡수셀 상대적전도도의 변화를 측정하기 위하여 기준 및 시료용의 두개셀을 Fig.2와 같이 제작하였다. 시료용셀의 용량은 기체입구의 팔부분 A까지 포함하여 눈금E까지 흡수액을 채우면 100.0ml가 되며 콕나 유리조인트를 되도록 피하였다. 용액은 산소기류가 기포로 되게 하여 B판을 통하여 밀려올라가며 저절로 섞여진다. 바깥칸에 정온의 물을 돌려주어 두셀용액의 온도를 일정히 유지한다. 마개 C의 윗부분에는 산소기류가 나갈 구멍이 뚫려있다. 전극으로는 $4 \times 4 \times 0.4$ mm의 백금판을 유리판($\phi 6$ mm)에 봉하여 마개인 유리조인트에 고정하였으며 셀정수는 약 1이다.

이산화황의 흡수제 연소법에 의한 황의 정량용 산화흡수제 용액중에서 과산화수소는 다루기 편하고 자체의 전도도를 농도와 함께 조절하기 쉬우므로 과산화수소를 흡수제로 택하였다. 과산화수소 (30%, Merk제)를 저항이 $750K\Omega$ (25°C)

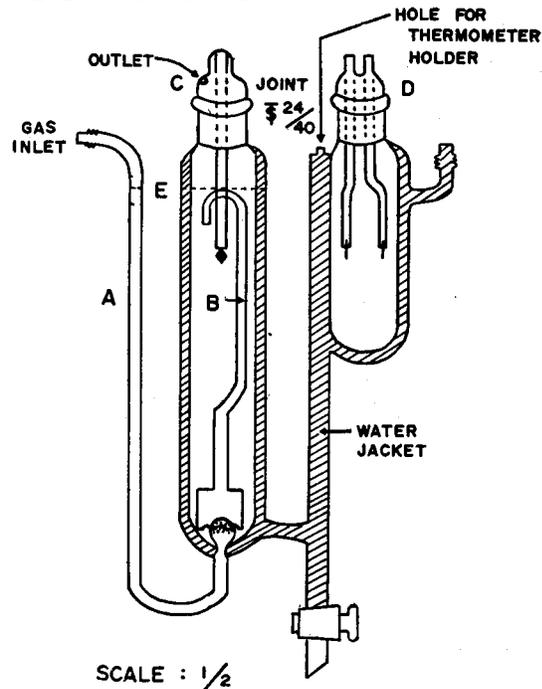


Fig. 2. Cells for the direct conductometric determination of sulfur. Left compartment is active and for absorption, the right one is dummy cell.

인 증류수로 풀려 각농도에서 시료셀을 이용하여 표준부릿지(Serfass, Industrial Instr.)로 저항을 재었다. 시료의 양과 감도, 직선범위등을 생각하여 1% (W/V) 용액이 $130K\Omega$ 로 가장 적당하였다.

부릿지의 성능과 검량선의 작성 황정량을 위한 검량선은 과산화수소용액 (1%)에 일정량의 표준황산용액 (0.0521/N)을 micropipet로 가하며 출력전압을 읽어 작성하였다. 가해진 황산량은 시료 1g당의 황의 함유량으로 환산된다. 부릿지의 성능은 별도로 표준저항을 쓰지않고 검량선 작성의 각 과정마다 셀의 저항을 표준부릿지로 측정하여 검사하였다.

연소로는 고주파유도로(Fisher Induction Sulfur Apparatus)를 썼고 황이 포함안된 지르콘제 연소관에서 시료를 태웠다. 산소의 정제 및 연소조작은 통상적인 방법에 따랐다.

황정량실험의 표준조작 시료 0.5 내지 1g을 연소관에서 달아 유도관에 옮긴다. 조연제를 써야 될 경우에는 황에 대한 바탕실험을 거친다음 사용한다. 시료셀의 눈금까지, 기준셀에는 전극이

충분히 잠길 만큼 (50ml)의 과산화수소용액 (1%)을 채운후 전극을 깨끗이 부릿지에 연결한다. 셀의 바깥쪽에 검량선작성배와 같은 온도의 물을 돌려준다. 미리 5분이상 켜놓아 영점(교류위치)으로 맞추어진 VTVM을 부릿지에 연결하고 시료는 태우지 않으면서 산소기류만 셀로 통해 준다. 부릿지의 S_2 를 적당한 위치에 놓은다음(보통 1) S_1 을 켜다. 조절저항체 R_7, R_8 과 R_9 또는 R_{10} 을 차례로 움직여 기울어진 지시계바늘을 다시 0으로 평행시킨다. 유도도로 전력을 넣어 시료를 태우면서 지시전압을 관찰하여 변화가 없으면 유도도를 끄고 산소는 계속 통해준다. 지시계의 안정된 전압값을 읽어 검량선으로부터 황의 함유량을 계산한다. 잇달은 실험을 위하여는 우선 S_1 을 끄고 다른 조작을 반복하도록한다.

결과 및 고찰

부릿지의 특성 최고의 감도(S_2 의 위치 1)에서 셀의 평형임피던스 130K Ω 일 때 조사한 부릿지의 특성과 실제시료의 분석결과는 각각 Table I 및 2와 같다. 시료 및 기준셀의 임피던스를

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (1)$$

와 같은 R와 C의 병렬대동회로로 표시하여 자

각 Z_3, Z_4 라하고 ratio arm을 이루는 R_1 과 R_2 는 미소한 inductance를 무시하고 순저항으로 볼수 있어 부릿지인자 F는 $R_2/Z_3 = R_1/Z_4 = 10^{-2}$ 이 된다 식(1)에서 $\omega = 2\pi f$, $j = \sqrt{-1}$ 의 통상적인 뜻을 갖는다. 평형일때 ($R_2 Z_4 = R_1 Z_3^\circ$, 각변에서의 phase displacement ϕ 에 대하여 $\phi_2 + \phi_4 = \phi_1 + \phi_3$)⁶⁾의 Z_3 의 값 Z_3° 으로부터 ΔZ 만큼 벗어났을 때 비평형 검출전압 ΔV 는 다음과 같다¹⁸⁾

$$\Delta V = \Delta I_d \cdot Z_d = \frac{F V_0}{(1+F)^2} \cdot \frac{\Delta Z}{Z_3^\circ} \quad (2)$$

여기서 V_0 는 부릿지원전압, Z_d 는 검출계의 입력임피던스, 검출전류 ΔI_d 의 정확한 해는(3)식과같이 주어진다.

$$\Delta I_d = \frac{V_0}{(Z_g + R_2 + Z_3^\circ + Z_g R_2/R_1)(Z_d + Z_4 + Z_3^\circ + Z_d Z_4/R_1)} \left(\frac{\Delta Z}{1 + K \Delta Z} \right) \quad (3)$$

여기서 Z_g 는 부릿지원의 임피던스, 비직선성인자 K는 (4)식과 같다.

$$K = \frac{R_1(R_2 + Z_d) + (Z_g + Z_1)(R_1 + R_2 + Z_d)}{R_1(Z_g + R_2 + Z_3^\circ + Z_g R_2/R_1)(Z_d + Z_3^\circ + Z_4 + Z_d Z_4/R_1)} \quad (4)$$

각 저항값들을 넣어 계산한 K의 값은 Table 1에서 볼수 있드시 10^{-6} 으로 종래부릿지에 비하

TABLE 1. Some Representative Features of the High Source Unbalanced A.C. Bridge Compared with Conventional Wheatstone Bridge.*

	High Source New Bridge	Conventional Bridge
Generator(volts)	over 10^3	1 to 10
Arm relation	$Z_1, Z_2 \gg Z_3, Z_4$	$Z_1 = Z_2 = Z_3 = Z_4 = Z_0$
Bridge factor, F	10^{-2}	1
Sensitivity coefficient, s^a	10	less than 10/4
Non-linearity factor, K	$1/Z_d(10^{-6})$	$1/Z_0$
Linearity range(%) ^{a)}	50	2
Output impedance ^{b)} (Ohm)	10^6	Z_0

*For the generality, the arms are expressed by Z, numbered clockwise from R_1 arm (fig.1). The listed figures represent the order of magnitude and the unbalanced characteristics in the conventional bridge column refer to D.C. method.

a) S is understood from the relation, the unbalanced output voltage $\Delta V = S \Delta Z / Z^\circ$, where $\Delta Z / Z^\circ$ is the fractional change of the active arm from its balanced value Z° and the fraction is referred as linearity range, in percent, where the deviation from linearity would be within 1%.

b) Thevenin's equivalent output impedance of the bridge.

여 10배이상 직선성이 개선되었음을 알 수있다. 실험결과로는 $\Delta Z = 70K\Omega$ 까지 직선성이 유지되어 $\Delta Z/Z_0^\circ = 0.5$ 이상을 기록하였다. 이때의 출력전압은 0.930V로 재래식의 mV정도에 비하여 절대감도의 큰 증가를 볼수있었다. 위상에 관계없이 이와같은 큰 출력전압을 얻을 수 있음은 F의 감소가 V_0 의 크기에 의하여 보상되므로 남으며 부릿지의 출력임피던스와 matching된 검출계를 사용한 때문이다. 또한 평형매에 성립한 위상관계가 비평형과정에서도 계속 유지되고 있음을 알 수 있다. (1)식으로부터 $\phi = \tan^{-1} \omega CR$ 에서 R의 감소가 C의 증가(투전상수의 증가)로 상쇄되며 ωCR 자체가 미소하므로 $\phi_3 = \phi_4$ 의 관계는 계속 유지된다. 따라서 검출된 기우름출력은 비평형임에도 Reactance의 영향을 안받아 phase sensitive detection이 필요없었다. 별도로 증폭이 필요없이 진공관전압계로서 검출기능이 충분한 이 고압부릿지에 소요된 경비는 VTVM을 제외하고 5000원이면 충분하였다.

부릿지의 일정전류설 식(3)에 Z_4 를 곱하고 $Z_d R_2$ 에 비하여 다른항들을 무시하고 $K\Delta Z \ll 1$ 인 조건에서는

$$\Delta V = \frac{V_0}{R_2} \Delta Z \quad (5)$$

와 같은 표현이 되어 본부릿지가 일정전류 장치임을 뜻한다. 일반적인 경우처럼 비평형매 부릿지의 Thevenin대등전원은 매우 작은데에 비해 source impedance (Table 1의 output impedance)가 특별히 커진결과로 본부릿지를 전압원보다 전류원으로의 취급이 적절한 셈이다. 따라서 ΔV 와 ΔZ 의 직선관계는 (5)식이 성립하는 가정과 V_0 , R_2 에 따라 결정되며 일단 (5)식이 성립하면 Z_0° 에는 무관해하므로 $\Delta Z/Z_0^\circ$ 는 매우 커질 수가 있게 되어 직선성범위의 확대는 당연

한 결과임을 알 수있다.

이와같은 일정전류부릿지를 이용 철광석중의 황을 정량하는 때에는 1진당 5분이내의 시간이 소요되었으며 표준시약의 조제가 필요없어 공업적 신속분석에 알맞았다. Table 2의 둘째란은 전도도를 재고난 용액을 그대로 표준수산화나트륨 용액 (0.01N)으로 적정한 결과이다²¹⁾ 황함유량에 따라 시료양조절은 되도록 조금 취하여 검량선의 직선부분에 오도록 하면 보다 정확한 결과를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- (1) I. M. Kolthoff, *Konduktometrische Titrationen* (T. Steinkopf, Dresden, 1923)
- (2) H. T. S. Britton, *Conductometric Analysis* (Van Nostrand, Princeton, N.J., 1934)
- (3) R. H. Müller, A. M. Vogel, *Anal. chem.* **24**, 1590 (1952)
- (4) R. M. Fowler *et al* *Anal. chem.* **22**, 486 (1950)
- (5) E. L. Bennet, J. H. Harley, R. M. Fowler *Anal. chem.* **22**, 445 (1950)
- (6) W. R. Nall, R. Scholey, *Metallurgia*, **64**, 97 (1961) through *chem. Absts. (phy. chem. Sect.)* **61** (No 8) 88856 (1964)
- (7) H. Malissa, L. Machherndl, E. Peil, *Anal. chim. Acta.* **33**, 323 (1965)
- (8) G. Jones, R. C. Josephs. *J. Am. chem. Soc.* **50**, 1049 (1928)
- (9) T. Shedlovsky. *J. Am. chem. Soc.* **52**, 1793 (1930)
- (10) T. shedlovsky *J. Am. chem. Soc.* **54**, 1411 (1932)

TABLE 2. Typical Comparative Results for the Analysis of sulfur in Iron Ore Samples

Sample	S(%)	
	by direct conductometric method	by titration method
1 (논화강)	0.689	0.682
2 (자은 자철광)	0.054	0.055
3 (도목강)	0.046	0.047
4 (서산철광)	0.019	0.021

- (11) G. Jones, G.M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 411 (1931)
- (12) L. V. Andrew, W.E. Martin *J. Am. chem. Soc.* **60**, 87 (1938)
- (13) C.A. Kraus, R.M. Fuoss. *ibid.* **55**, 21 (1933)
- (14) R.P. Taylor, N.H. Furman. *Anal. chem.* **24**, 1931 (1952)
- (15) H.H. Cook, E. Rabinowicz, *Physical Measurement and Analysis* (Addison-Wesley, Reading, Mass.) p. 131
- (16) F.E. Terman, J.M. Pettit, *Electronic Measurements* (Mc Graw-Hill, New. York, 1952) chap. 3
- (17) D.M. Considine, *Process Instruments and Controls Handbook* (Mc Graw-Hill, N.Y. 1957)
- (18) E. Frank; *Electrical measurement Analysis* (Mc Graw-Hill·N.Y. 1959) Chap 10. 11
- (19) Q. Won Choi, Myungzoon Czae, *This journal* **10**. 143 (1966), the bridge type phase sensitive detector (Maki, volpicelli, *Rev. Sci. Instr.* **36**. 325 (1965) has been in preferential use at one of the author's Lab. (SNU) since 1966.
- (20) K. Schmidt. *Rev. Sci Instr.* **37**, 671 (1966)
- (21) J.B. Lombardo, *Anal. chem.* **25**, 154 (1953)