

Cryoscopy 裝置와 方法의 改良에 關한 研究

申 允 卿 · 李 濬
서울대학교 工科大学 化學工學科
(1973. 12. 10 接受)

On Automatic Apparatus for Cryoscopy and Improvement in Experimental Method

Yun Kyong Shin, Joon Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul, Korea
(Received. Dec. 10, 1973)

要 約 從來에 開發된 cryoscopy 裝置는 手動型으로서 一回測定에 所要되는 最少 한時間을 두 사람이 測定에 巧박 關與하여야 하는 不便을 갖는다. 뿐만 아니라 手動攪拌에 依한 不規則的攪拌速度에서 오는 誤差나, Beckmann 溫度計의 感溫部가 나타내는 큰 熱容量 및 判讀時의 視角差와 疲勞度에서 오는 誤差等이 不可避하게 作用한다. 그러므로 本 研究에서는 이들 誤差를 減少시키기 爲하여 다음과 같이 裝置改良에 依한 自動測定法을 開發하였다.

(1) 水槽溫度의 自動精密調節 (2) 感溫部의 熱容量이 매우 작은 thermistor에 依한 溫度測定 (3) 檢流計의 反射光을 感光紙에 照射시켜 轉移溫度를 自動記錄하는 이른바 溫度自動記錄裝置의 開發 (4) 攪拌裝置의 自動化

한편 從前부터 使用되어 오는 10水和物 芒硝는 加入時 一部가 容器壁에 묻어 反應에 關與하지 못하며, 또한 10水和物을 部分的으로나마 脫水되지 않은채 保存하여 測定에 使用하기는 어려우므로 本 研究에서는 無水芒硝를 써서 하는 實驗條件을 아울러 究明하였다.

Abstract. The traditional cryoscopic measurement had performed by inconvenient manual operation which accompanies various unavoidable errors. For example, the irregularity of hand stirring, difference of visual angle in reading Beckmann thermometer and furthermore, its large heat capacity acts as the decreasing effect of the sensitivity.

In these studies, the author devised new automatically measuring cryoscopic apparatus with temperature recording system in which temperature variation is changed to electric current. The light beam from the galvanometer is absorbed by the photographic paper on the rotating cylinder.

On the other hand, the use of sodium sulfate decahydrate in cryoscopy causes considerable error, because small crystal particles adhere on the upper wall of the measuring tube. As an improvement, anhydrous sodium sulfate is used and then the desired amount of water is added.

1. 緒 論

오늘날 使用되고 있는 cryoscopy 裝置는 手動

形으로서 一回 測定에 있어 두 사람이 一時間을 消費하여야 하는 不便이 있다. 이 밖에도 手動 形에서는 攪拌速度가 不規則한 때서 오는 誤差

가 있고 또 Beckmann 온도計는 感溫部の 熱容量이 크며 判讀時의 視角差와 疲勞度에서 오는 誤差 등 여러 因子가 不可避하게 作用하는 것으로 보아야 한다. 그러므로 本 研究에서는 이와 같은 誤差들을 減少시키기 爲한 轉移溫度的 自動測定裝置을 開發하였다.

한편 轉移溫度測定에 있어서는 從前부터 使用되어 온 10水和物 芒硝가 保管時에는 水和物の 組成變化를 招來하기 쉽고 또 反應管에 加入할 때는 그 一部가 壁에 묻어 反應에 關與한 물의 總量計算에 誤差를 갖어 온다. 그러므로 本 研究에서는 無水芒硝를 使用하는 實驗條件을 아울러 究明하였다.

2. 實驗 및 結果

2.1. 轉移溫度的 自動測定

水槽의 溫度調節. Cryoscopy에 있어서는 第三物質加入에 따르는 芒硝의 轉移點 移動을 測定하게 된다. 이때 測定管內部的 溫度는 外部水槽의 溫度變化에 影響을 받아서는 아니 되므로 測定管은 恆溫을 維持하는 水槽속에 넣어 두고, 한편 水槽溫度가 轉移點에 直接的인 影響을 주지 않도록 水槽와 管사이에는 空氣層을 두고 있다. 水槽의 溫度는 完全恆溫이 바람직 하지만 實際로 이것은 不可能하며, 普通은 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 의

精密度로서 維持하고 있다.

本 研究에서는 水槽의 溫度를 이 溫度範圍로 維持하기 위하여 먼저 檢溫部로서 半導體의 一種인 thermistor를 活用하고자 첫째 斷續調節方式과 比例調節方式을 適用하여 보았다. 그러나 이 thermistor를 利用한 두가지 調節方式에서는 다 같이 電源部, 增幅段 등에서 混入되는 hum과 off-set 現狀이 觀測되었다. 이를테면 組立된 裝置는 짧은 時間동안은 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 限界內에서 調節이 되지만 時間이 經過함에 따라서 溫度의 設定點 自體가 움직이기 始作하였다. 設定點이 움직이는 振幅은 甚할 경우 0.1°C 가까이까지 이르렀고 周圍溫度에 따라 設定點의 再現性이 稀薄하였기에 cryoscopy에서 要求되는 所期의 目的을 達成할수 없었다. 따라서 다음에는 接觸型 水銀調節計를 檢出部로 하고 高密度微電部를 結合한 이른바 斷續式調節方式을 檢討하게 되었다.

이 方法은 從來부터 一般水槽의 溫度調節에 利用되어 오는 方法이며 大部分 能動素子로서 2D21과 같은 放電管 아니면 6005와 같은 出力管 1個를 使用하고 있다. 따라서 接點電流가 $30\mu\text{A}$ 程度 흐르도록 設計되어 있으며 水槽의 水量이나 攪拌速度 등 條件이 달라지면 調節感도가 달라진다.

本 研究에서는 以上 두 方法을 基般으로 하여

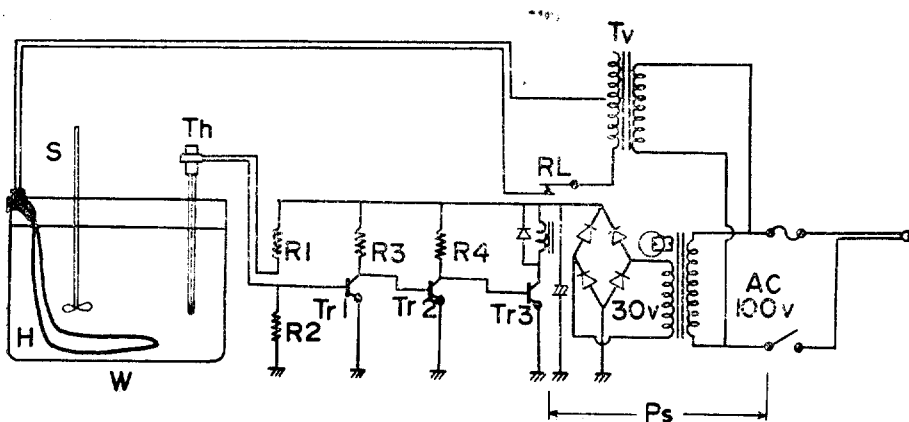


Fig. 1. Schematic diagram of temperature control apparatus

W; Water bath, H; Heater, brass sheathed, S; Motor driven stirrer, Th; Thermoregulator, R₁; Resistor, 5.6 MΩ, R₂; Resistor, 120 KΩ, R₃; Resistor, 300 KΩ, R₄; Resistor, 5 KΩ, Tr₁; Transistor, 2SC374, Tr₂; Transistor, 2SC374, Tr₃; Transistor, 2SC1601, RL; Magnetic relay, Ps; Power supply, Pl; Pilot lamp, Tv; Variable transformer,

數次的 豫備實驗을 한 結果 트랜지스터를 活用한 高感度繼電部와 負荷入力調節用可變變壓器를 結合함으로써 溫度調節이 精密하게 이루어 질수 있음을 알았다. 이 裝置의 回路圖와 原理는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 볼수 있는 바와 같이 水槽의 溫度가 設定溫度에 到達하면 水銀溫度調節計(Th)內의 接點이 結合되어 電流가 흐르며 回路가 構成되어 繼電器(RL)가 作動하게 된다. 따라서 正常閉路狀態에 걸려 있는 加熱部(H)에는 電流가 遮斷된다. 加熱部에 電流가 흐르지 않아 水溫이 設定點보다 下降하기 始作하면 水銀溫度調節計의 接點이 開放됨으로써 繼電器는 正常位置로 돌아온다. 그러면 正常閉路에 걸려있는 加熱部에 電流가 흐르고 加溫이 다시 시작된다. Fig. 1에서 PS는 AC 100 V를 DC 30 V로 만들어 주는 電源部이고 RL는 電磁石式 繼電器로서 그의 코일에 200 mA의 電流가 흐르면 作動한다. 水銀溫度調節計의 接點이 닫히면 Tr1의 base에는 5 μ A 程度の 電流가 흐르게 되고 그것이 漸次增幅되어 Tr3의 base에는 6 mA의 電流가 흐르게 됨으로써 RL의 코일에는 無難히 200 mA의 電流가 흐를수 있다. 水銀溫度調節計(Th)는 獨逸의 Heju M. S. 社製로서 調節範圍는 0~100°C 이고 加熱體(H)는 120 W의 sheathed heater 이다.

한편 可變變壓器(TV)는 加熱體에 들어가는 入力電壓을 調節하여 준다. 水溫이 設定溫度에 到達하면 加熱體에 供給되는 電流는 遮斷되지만 加熱體가 지니고 있는 殘熱이 繼續 供給됨으로 水溫은 事實上 設定點보다 若干 上昇하게 마련이다. 물과 發熱體와의 이와같은 溫度差를 最少限으로 減少시켜 殘熱의 影響을 막기 爲하여는 入力電壓을 알맞게 調節해 주어야 한다. TV를 設置한 理由는 바로 이러한 緣由에서였다. 이 入力電壓은 室溫과 密接한 關係가 있으므로 室溫이 높아지면 電壓을 내려 주어야 한다. 室溫 25°C에서 入力電壓의 變化에 따른 水溫의 變化를 30分씩 測定한 結果는 Fig. 2에서 볼수 있다. 이 Fig.에 依하면 入力電壓은 40V때가 가장 理想的이며 그보다 電壓이 높아질 경우 水溫은 甚한 變化를 나타내고, 한편 電壓이 40V以

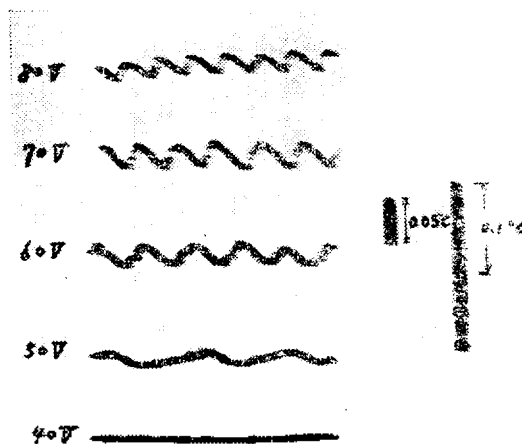


Fig. 2. Temperature variation of water in response to the change of input voltage to heater.

下로 떨어지면 水溫은 徐徐히 떨어지기 始作한다.

自動攪拌. Cryoscopy에서는 轉移點 測定管內의 溫度分布를 均一하게 해 주기 爲하여 繼續的으로 攪拌을 하게 되는데 이때 測定管의 構造上 上下攪拌을 하게 된다. 從來의 測定方法은 手動攪拌이어서 測定하는 동안 눈은 Beckmann 溫度計의 溫度變化를 注視하고, 손은 繼續 攪拌을 하여야 하기 때문에 精神的 分散과 팔 및 눈의 疲勞度가 攪拌速度를 不均一하게 만들기 쉽다. 따라서 本 研究에서는 攪拌速度에 依한 이와같은 誤差를 減少시키기 爲하여 Fig. 3 왼쪽의 ASP (automatic stirring part) 部分에서 모터의 回轉運動을 guide G₁ 및 G₂에 依하여 直線運動으로 바꾸어 이를 攪拌棒에 傳達시켜 上下로 攪拌케 하는 이른바 自動攪拌裝置를 製作하였다.

가장 適合한 攪拌速度를 求하기 爲하여 攪拌速度를 20, 30, 40 및 60 rpm으로 變化시켜 가며 明確의 轉移點을 測定하여 보았는데 그 結果는 Fig. 4에 綜合되어 있다. 이 Fig.에 依하면 攪拌速度가 20 rpm일 경우 管內溫度分布가 고르지 못하여 轉移點에 이르는 速度가 너무나 緩慢하고 轉移溫度 自體도 安定하지 못하다. 한편 攪拌速度가 60 rpm이면 曲線의 기울기가 너무 급하여 轉移溫度가 不安定하고 30 rpm乃至 40 rpm

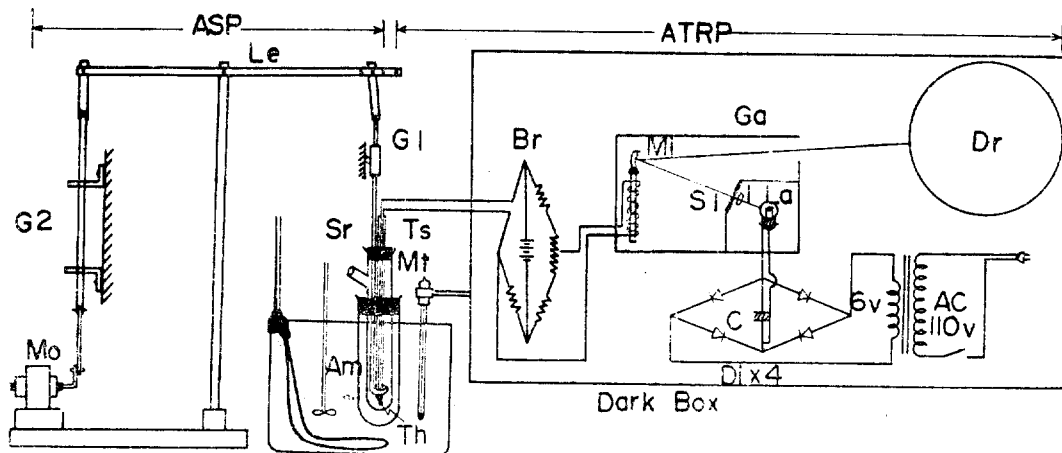


Fig. 3. Schematic diagram of the temperature recording system and automatic stirrer

Mo:Motor, G₁, G₂:Linear guide, Le:Lever, Sr:Stirring rod, Am:Air mantle, Mt:Measuring tube, R_{TA}: Thermistor (25 KΩ at 32°C), Br:Wheatstone bridge, Ga:Galvanometer, Mi:Mirror, Sl:Slit, L:Lens, La:Lamp, C:Capacitor, Di:Diode, Tr:Transformer, Dr:Drum, Ts:Thermistor lead,

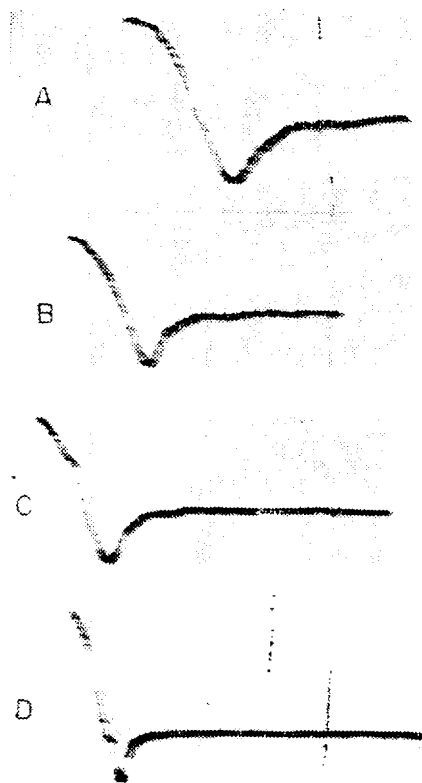


Fig. 4. Transition temperature curves of sodium sulfate when the stirring speed is: (A) 20 rpm, (B) 30 rpm, (C) 40 rpm and (D) 60 rpm

에서는 正常的인 起伏을 나타낸다. 그러므로 實際攪拌速度로는 그 中間值인 36 rpm이 選擇되었으며 以下 모든 實驗은 이에 準하였다.

轉移溫度의 自動記錄. 從來의 cryoscopy 測定에서는 轉移溫度 및 轉移點 移動을 Beckmann 溫度計의 判讀으로 測定하여 왔다. 그러나 이와 같은 方法은 첫째 判讀時의 視角의 差와 둘째로 最少限 40分 以上 걸리는 測定에서는 不可避하게 눈의 疲勞度 때문에 誤差가 생겨난다. 이 밖에도 Beckmann 溫度計는 感溫部가 커서 熱容量이 크며 微少한 溫度變化에는 敏感치 못한 缺點을 지니고 있다. Cryoscopy 法에서는 이와같은 系統的 誤差를 最少限度로 縮少시키지 않는 限 isopoly 및 heteropoly 酸 또는 鹽基와 같은 無機 高分子 化合物의 縮合度 計算에 있어서 차질을 招來하기 쉽다. 따라서 本 研究에서는 다음과 같은 溫度 自動測定裝置를 開發하였다.

이 方法의 原理는 Fig. 3의 ATRP (automatic temperature recording part) 部分에 나타낸 바와 같으며, 이를 細分하면 溫度 檢出部와 溫度 記錄部로 나눌수 있다.

溫度檢出部에서는 wheatstone bridge (Br)의 一部에 thermistor (R_{TA})를 連結하였는데, 溫度의 變化로 thermistor의 抵抗이 變化하면 그것이 wheatstone bridge에서 電流의 變化로 變換되

어 記錄部로 넘어 가게 된다. 여기서 使用한 thermistor 는 英國產 計測用 G15CS361 을 使用한바 있으나 溫度係數가 그리 크지 않아 感度가 낮을 뿐 아니라 drift 마저 생겨 적합치가 없었다. 따라서 그 後에는 常溫에서 10 k Ω 의 抵抗值을 갖는 國產 thermistor 를 再加工하여 常溫에서 抵抗值가 25 k Ω 程度가 되도록 小形으로 만들었다. 그리고 한쪽을 密封한 가는 pyrex 管속에 넣고 thermistor 와 유리管 內壁사이를 silicon grease 로 채워 熱傳達가 잘 되도록 하였다. 그런데 實際使用 結果는 이것이 前者인 英國產보다 훨씬 좋은 結果를 갖어 왔다. 한편 thermistor 는 wheatstone bridge 의 한 部分이어서 이 브릿지의 電源은 安定된 直流電流이어야 한다. 따라서 本 研究에서는 Union Carbide 製인 大型 乾電池(BA-23)를 使用하였다.

溫度記錄部는 檢流計와 回轉圓筒으로 構成된다. wheatstone bridge에서 나온 電流는 너무 微少한 電流이기 때문에 一般 自動記錄計에 引入시킬 경우 倍率을 크게 調節해야 한다. 그러나 그렇게 할 경우 base line 의 hum 과 뒤섞여 正確한 溫度가 表示되기 어렵다. 이와 같은 境遇에는 오히려 微少檢流計를 使用하여 增幅過程없이 제값을 그대로 나타내게 하는 것이 좋은 것으로 믿어진다. 따라서 本 裝置에서는 Fig. 3 에 실은 바와 같이, 溫度檢出部에서 電流로 바뀐 出力이 檢流計(Ga)로 引入되고 이것이 檢流計의 거울을 움직이게 하여 反射되는 光이 回轉圓筒의 表面에 붙어 있는 寫眞用 印書紙에 비쳐, 感光되게끔 하였다. 그런데 檢流計는 光源(La)으로부터 集束렌즈(I)의 바깥部圓까지 密封하였고, 集束렌즈를 통한 光의 進路에는 슬릿을 내었다. 그렇게 하므로서 한 줄기의 光線만이 슬릿을 빠져 나가 거울(Mi)에 反射되고, 이것이 回轉圓筒表面의 印書紙에 비쳐 感光되도록 한 것이다. 이 部分은 寫眞記錄部分이므로 모두 密封된 箱子안에 裝置하였다. 光源은 DC 6 V用 電球인데 電流消耗率이 크기 때문에 AC 110V를 減壓整流하여 供給하였다.

다음, 完成된 溫度 自動記錄裝置의 銳敏度 檢査를 爲해서는 당연히 芒硝의 轉移溫度인 32.38

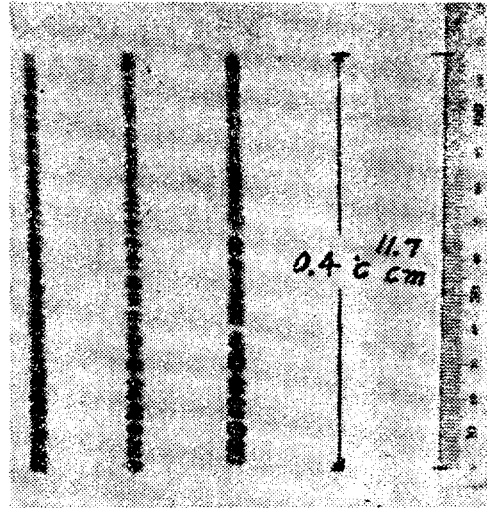


Fig. 5. Comparison of the temperature change with the recorded length

°C 前後의 溫度가 擇혀져야 한다. 이틀되면 標準溫度計와 thermistor 를 水槽內의 同一한 位置에 놓고 比較測定한 結果는 標準溫度計 0.4 °C의 變化에 對하여 印書紙上에 117 mm로 記錄되었다. 이것은 곧 印書紙에 記錄된 曲線 1 mm가 0.0034 °C에 該當함을 말해 준다. 本 裝置에 依한 溫度測定은 Fig. 5에서도 나타나는 바와 같이 그 再現性이 매우 좋았다.

2.2. Cryoscopy 方法의 改良

從來의 cryoscopy 測定은 10 水和物 芒硝 40 g 을 測定管에 넣고 고무栓을 한 다음 40 °C의 水浴上에서 約 40 分 放置한다. 그러면 下層에는 無水芒硝의 白色粒狀結晶이 가라앉고 上層에는 芒硝飽和溶液만이 있게 되는데, 內容物을 잘 저으면서 34 °C까지 空冷시킨 뒤 Beckmann 溫度計와 攪拌棒을 깨끗이 空氣乾틀을 석워 恒溫槽에 裝置한다. 溫度가 芒硝의 轉移點 가까이 왔으면 結晶芒硝 한 두알을 接種하고 測定에 들어간다.

Cryoscopy 에서는 測定管內에 들어 있는 試料中の 水의 含量이 轉移點 移動에 決定的인 影響을 미치게 된다. 그런데 從前의 方法에선 測定管內에 芒硝를 넣을때는 언제나 그 一部가 壁에 묻어 損失되는 例가 許多하다. 한편 芒硝는 保管時 結晶水의 量이 變하기 쉬우며, 우리가 누

차 반복 實驗한 結果도 測定曲線이 每回 달라짐을 確認할 수 있었다. 例컨대 Fig. 6은 再結晶한 뒤 곧 測定한 曲線을 비롯하여 같은 結晶을 1日 또는 2日後에 다시 測定한 曲線例를 나타낸다.

Jahr¹에 依하면 無水芒硝를 使用하는 croscopy 法을 알수 있는데, 이 方法은 測定管內에 20g 程度의 蒸溜水를 正確히 計量하여 넣고 水溫을 32°C로 維持한 뒤 거기에 10水和物이 되는 當量보다 過量의 無水芒硝를 加入한다. 그러면 밑에는 無水芒硝가 가라앉고 上部에는 맑은 芒硝飽和溶液이 생겨나 바로 測定에 들어 갈수 있도록 되어 있다.

그러나 이 方法을 使用하는데 있어서는 無水芒硝를 물위에 技術적으로 加入하지 않는 限 물이 管壁에 튀어 誤差를 나타내기 쉽다. 그리고 加入 無水芒硝의 量의 關係를 文獻에는 단지 過剩으로 表示하고 있을뿐 더 以上은 言及되어 있

지를 않다. 따라서 우리는 加入 無水芒硝의 量에 따르는 轉移曲線의 變形을 追跡하여 보았고, 이 方法을 다음과 같이 改良하여 使用하였다. 먼저 32°C로 加溫해 둔 測定管內에 無水芒硝를 넣고 32°C의 蒸溜水 20 ml (19.9883g)를 피펫으로 注意깊게 加한 다음 thermistor probe와 空氣멘틀을 끼워 恒溫水槽內에 裝置하고 自動測定記錄計의 스위치를 넣어 thermistor에 檢出된 溫度가 記錄計上에 미리 測定 表示해 둔 芒硝의 轉移溫度에 왔을때 按種하여 自動記錄되도록 하였다.

測定管內에 加入하는 無水芒硝는 蒸溜水 20g에 對하여 15.8g이면 10水和物의 當量에 該當한다. 그러나 實際로는 過量을 加하여 그 일부가 液低體로서 가라앉아 있어야 하므로 無水芒硝로서 가라앉아 있어야 하므로 無水芒硝 20, 21 및 22g을 加했든바 Fig. 7과 같은 結果를 얻었

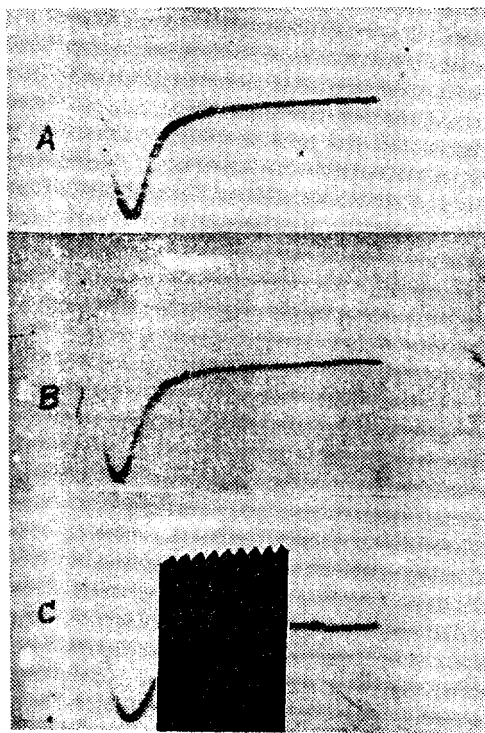


Fig. 6. Transition temperature curves of sodium sulfate using recrystallized sodium sulfate decahydrate
A: Measured right after the recrystallization
B: Measured one day after the recrystallization
C: Measured two days after the recrystallization

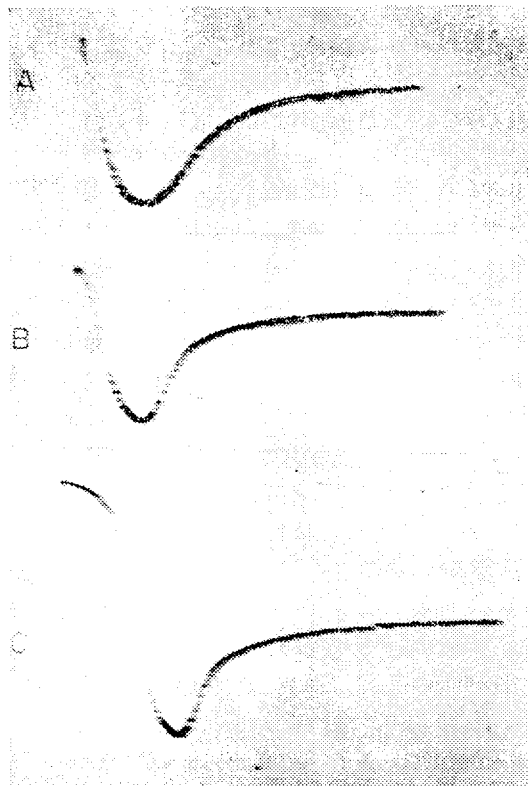


Fig. 7. Transition temperature curves of sodium sulfate using anhydrous sodium sulfate when the amount added to 19.9883g. water is; (A) 20 g., (B) 21 g. and (C) 22 g.

다. 이 그림에서 볼수있는 바와 같이 이들 세 곡線中에서는 無水芒硝 21 g을 使用하였을때의 곡線만이 標準轉移曲線을 나타내었다. 따라서 實驗條件으로서는 이 方法을 擇하기로 하였는데 이 方法은 再現性도 좋았다.

3. 結 論

本 研究에서는 從來의 手動式 測定法에 따르는 系統的 誤差를 줄이기 爲하여 새로운 溫度自動測定裝置를 開發하였다. 아울러 10 水和物 芒硝의 使用에 따르는 誤差原因을 除去하기 爲하여 無水芒硝를 使用하는 보다 正確한 Cryoscopy

測定方法의 實驗條件을 究明하였다.

끝으로 本 論文은 文敎部 學術研究助成費에 依하여 이루어졌으므로 이에 謝意를 表하는 바이다.

引 用 文 獻

1. K. F. Jahr and R. Kubens, *Z. f. Electrochemie* Bd 56 Heft 1, 65, 1952.
2. G. Parrissakis and G. Schwarzenbach, *Helv. Chim Acta*, 215, 2042(1958).