

# 전위차법을 이용한 경화 콘크리트 및 콘크리트재료의 염화물 측정기술 개발

## Study for the Determination of chloride ion in hardened concrete using Potentiometric Methods

이경문\*                  윤인준\*\*                  서인호\*\*\*  
Lee, Kyoung Moon      Yoon, In Jun              Seo, In Ho

### ABSTRACT

This study was performed to develop acid-soluble extraction solution and water-soluble extraction solution for hardened concrete. By use of this potentiometric method one can determinate chloride ion concentration in hardened concrete without pre-treatment and it can be used on-site.

### 1. 서론

경화콘크리트 중의 염화물은 다음의 두 가지 형태, 즉 물에 용이하게 용해되며 철근 콘크리트의 부식에 직접적으로 관여하는  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  등의 수용성 형태와 시멘트 성분과 공유결합을 해서 부식에 간접적으로 관여하는  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 가 첨가체에 결합된 산가용성 형태로 구분할 수 있기 때문에 부식에 직접적으로 관여하는 형태에 대한 명확한 시험법의 표준화가 요구되고 있다. 이러한 표준화 작업은 복잡한 시험조작을 필요로 하고, 전처리 조작 및 시험규정에 따라 다양한 결과를 낼 수 있기 때문에 각 국의 시험방법 검토 및 비교연구가 요구되었다.

현재 콘크리트 중의 염화물 이온 ( $\text{Cl}^-$ ) 시험법으로 표준화된 방법은 ASTM (American Society for Testing and Materials)에 규정하고 있으며, 산-가용성과 수용성으로 분류하고 있다. ASTM에서 표준화된 시험법은 산가용성 염화물 이온에 대한 시험법만을 채택하고 있는 반면, 단기간 내에 직접적으로 철근 콘크리트의 부식에 영향을 끼치는 수용성 염화물 이온의 시험법에 대한 표준화는 미진한 상태이다.

경화 콘크리트 내의 가용성 염화물 이온에 대한 측정법으로는 원자흡광 광도법 (Atomic Absorption Spectrophotometry), 침전적정법 (Precipitation Titration), 이온크로마토그래피법 (Ion Chromatography) 등이 채택되고 있으나 기기가 고가이며, 시료의 전처리 과정이 복잡하고, 기기의 휴대가 용이하지 않아 현장 측정이 불가능 하고, 숙련자와 비숙련자의 숙련도에 따른 측정치의 신뢰성이

\*정회원, 대운계기산업(주) 기술연구소 선임연구원

\*\*정회원, 대운계기산업(주) 기술연구소 책임연구원

\*\*\*정회원, 대운계기산업(주) 기술연구소 연구소장

저하되며, 또한 기존 분석기기의 초점이 미량분석에 적합하도록 설계되었기 때문에 다량 분석 시 회석에 의한 오차가 생길 수 있다.

따라서 본 연구에서는 경화 콘크리트 내의 산-가용성 및 수용성 염화물 이온을 추출조건 (pH, 온도 등)에 관계없이 신속하게 (10분 이내) 추출할 수 있는 각각의 추출액을 개발하고, 염화물 이온에 대한 선택성이 우수하고 감응 시간이 수초 이내로 짧을 뿐 만 아니라 다량 분석이 용이하며, 탁도 등에 영향을 받지 않기 때문에 시료의 전처리 단계가 필요 없으며 분석 장치의 제조가 비교적 간단한 염화이온 선택성 전극을 이용한 전위차법을 적용하여 경화콘크리트 및 콘크리트재료 내의 염화물 측정 시스템을 개발하고자 하였다.

## 2. 본론

### 2-1. 염화이온선택성 전극의 최적화

산-가용성 및 수용성 염화물 이온의 측정에 적합한 성능을 나타낼 수 있는 염화이온선택성 전극을 최적화 하기위하여 표 1과 같은 조성으로 표 2의 특성을 얻어냈다.

표 1. 염화이온선택성 전극막을 최적화하기 위한 조성

전극막	반응물 조성			전극조성
	AgNO <sub>3</sub>	KCl	Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O	
조성 1	67.32wt%	24.4wt%	8.28wt%	AgCl 80%/Ag <sub>2</sub> S 20%
조성 2	67.87wt%	25.93wt%	6.20wt%	AgCl 85%/Ag <sub>2</sub> S 15%
조성 3	68.41wt%	27.45wt%	4.14wt%	AgCl 90%/Ag <sub>2</sub> S 10%
조성 4	68.96wt%	28.98wt%	2.06wt%	AgCl 95%/Ag <sub>2</sub> S 5%

표 2. Ag/AgCl과 Ag<sub>2</sub>S의 함량 변화에 따른 전기화학적 특성 비교

전극막	감응기울기 (mV/dec.)	선택계수 ( $\log k_{Cl^-,j}^{pot}$ )									검출한계 (M)
		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	
조성 1	-56.86	-2.87	-6.00>	2.87	-6.00>	-2.15	2.49	-2.95	2.64	2.82	2.85×10 <sup>-5</sup>
조성 2	-56.96	-2.94	-6.00>	2.80	-6.00>	-2.18	2.32	-2.98	2.53	2.80	2.85×10 <sup>-5</sup>
조성 3	-56.90	-2.97	-6.00>	2.68	-6.00>	-2.20	2.25	-3.00	2.45	2.67	2.81×10 <sup>-5</sup>
조성 4	-57.10	-3.00	-6.00>	2.61	-6.00>	-3.29	2.13	-3.05	2.35	2.45	2.75×10 <sup>-5</sup>

그림 1에서 함량 변화에 따른 염화이온에 대한 감응성을 나타내었고 그림 2에서는 최적 조성 전극막 (조성 4)의 염화이온에 대한 감응 시간을 나타내었다.

표 2의 선택계수를 통해서 방해이온종들에 대한 영향을 최소화하면서 염화이온에 대한 감응성이 우수한 조성 4의 감응막으로 염화이온선택성 전극을 최적화하였다.

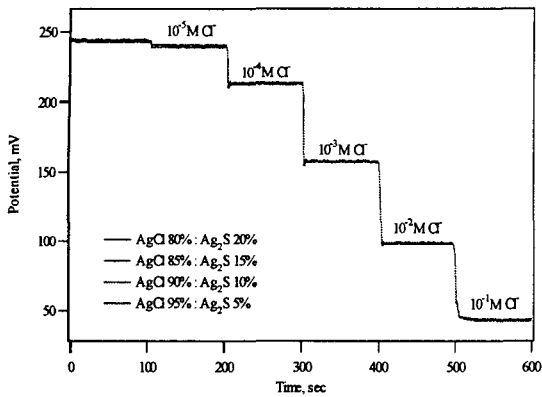


그림 1. 함량 변화에 따른 감응 특성 비교.

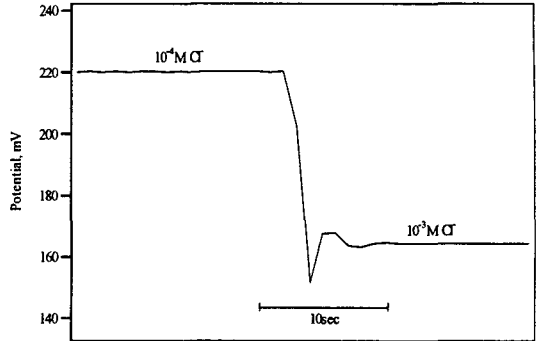


그림 2. 최적 조성 전극막의 염화이온에 대한 감응 시간.

### 2-2. 교정용액 및 추출액 최적화

경화 콘크리트는 pH가 매우 높아서 일반적인 수용액을 추출액으로 사용할 경우 pH 조절이 매우 힘들 뿐만 아니라 이로 인하여 교정용액의 제조에도 매우 큰 어려움이 있다. 산-가용성 추출액은 KS 규격을 토대로 하여 아세트산 5.0wt%, 질산 3.0wt%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.1wt%로 구성된 용액으로 최적화 하였으며, 수용성 추출액은 pH의 변화를 조절해 줄 수 있는 여러 가지 완충용액들을 사용하여 염화이온선택성 전극의 감응성에 영향을 주지 않는 0.3M MES (2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid)용액으로 최적화 하여 그림 3, 그림 4와 같이 KS 규격에 따른 결과와 비교한 결과 측정값이 일치함을 확인하였다.

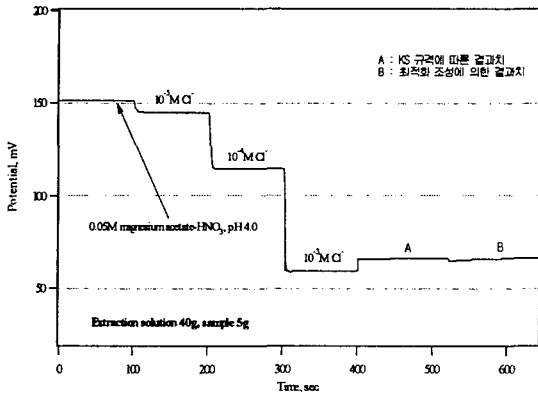


그림 3. 최적화된 산-가용성 추출액과 KS 규격에 따라 실제 콘크리트 시료에 적용한 결과.

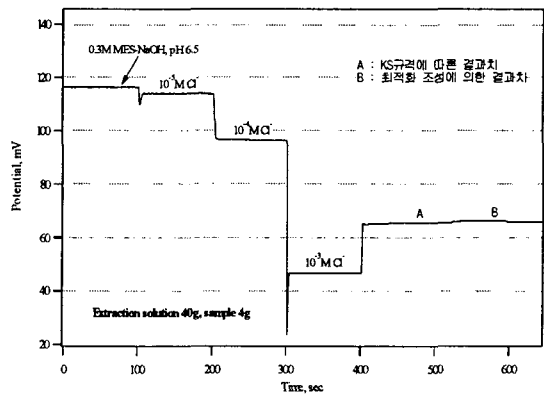


그림 4. 최적화된 수용성 추출액과 KS 규격에 따라 실제 콘크리트 시료에 적용한 결과.

### 2-3. 실제 콘크리트 시료 측정을 통한 재현성 및 정확성 평가

최적화된 염화이온선택성 전극과 전위차 측정기를 이용하여 동일한 실제 콘크리트 시료 10개를 산-가용성 및 수용성 추출액으로 용출한 후 염화 이온농도를 측정하여 동일 시료의 반복 측정에 따른 재현성과 정확성을 전위차 적정기와 비교하여 표 3에 나타내었다. 전위차 적정기에 의한 측정치는 한국화학시험연구원의 시험결과를 인용하였다.

표 3. 실제 콘크리트 시료에 대한 전위차 적정기와의 비교측정 결과.

희수	종류	산-가용성 염화물 (wt%)		수용성 염화물 (wt%)	
		전위차 측정기	전위차 적정기	전위차 측정기	전위차 적정기
1		0.0029	0.0030	0.0019	0.0020
2		0.0031	0.0030	0.0019	0.0020
3		0.0032	0.0030	0.0020	0.0021
4		0.0030	0.0031	0.0019	0.0020
5		0.0032	0.0030	0.0021	0.0020
6		0.0031	0.0030	0.0020	0.0020
7		0.0031	0.0031	0.0019	0.0020
8		0.0031	0.0031	0.0020	0.0020
9		0.0031	0.0030	0.0021	0.0020
10		0.0031	0.0031	0.0019	0.0021

### 3. 결론

본 연구를 통하여 개발된 경화 콘크리트 및 콘크리트 재료의 염화물 측정기술에 관한 최종 결과를 표 4에 나타내었으며, 동일한 실제 콘크리트 시료 10개를 산-가용성 및 수용성 추출액으로 추출한 후 염화이온 농도를 측정하여 동일 시료의 반복 측정에 따른 재현성과 정확성을 전위차 적정기와 비교한 결과 동일 콘크리트 시료의 반복 측정에 따른 재현성은 산-가용성의 경우 3% 이내, 수용성의 경우 2% 이내로 나타났으며, 전위차 적정기와의 비교 결과 또한 산-가용성과 수용성 모두 오차범위  $\pm 2\%$  이내의 우수한 결과를 나타내었다.

표 4. 최종 특성 평가 결과

시험항목	단위	결과치	시험항목	단위	결과치
1.추출시간	분 (min)	10분 이내	6.측정오차	%	$\pm 5$ 이내
2.측정범위	%	0.0005~2.0	7.pH 범위	pH	2.0~12.0
3.검출한계	%	0.0001	8.사용온도	℃	10.0~40.0
4.교정시간	분 (min)	2분 이내	9.안정성	mV/hr	0.5 이하
5.측정시간	분 (min)	3분 이내	10.수명	month	12 이상

### 참고문헌

1. A .K. Covington, "Ion-Selective Electrode Methodology", Vol. 1, CRC Press, 1980.
2. H. Fresier, "Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", Vol. 1, Plenum Press, 1981.
3. ASTM C 1152/C 1152M - 97, "Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete"
4. ASTM C 1218/C 1218M - 99, "Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete"
5. 이수용, 강병희, "경화콘크리트의 염소이온 고정화율에 관한 실험", 대한건축학회 논문집, 1995. 9.