

수소이온농도-유리전극법

2018

(pH-glass electrode method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양의 pH를 측정하는 방법으로 토양시료의 무게에 5 배의 정제수를 사용하여 혼합한 후 pH를 유리전극과 기준전극으로 구성된 pH측정기를 사용하여 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 토양 시료의 pH 측정에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준으로 pH를 0.1까지 측정한다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 토양을 오랫동안 방치하면 미생물의 작용으로 탄산가스가 발생하여 pH가 낮아질 수 있다.

1.3.2 pH 11 이상의 시료는 오차가 크게 발생할 수 있으므로 오차가 적은 특수전극을 사용한다.

1.3.3 유리전극은 일반적으로 용액의 색도, 탁도, 콜로이드성 물질들, 산화 및 환원성 물질들 그리고 염의 농도에 의해 간섭을 받지 않는다. 따라서 전극을 넣을 때 토양현탁을 만들어 주고 곧 넣어서 측정한다.

1.3.4 올바른 수치가 나오지 않으면 표준전극의 미세구멍이 부분적으로 막혔을 가능성이 높다. 이는 토양입자로 인하여 미세구멍이 막혔거나 전극 주위에 염화칼륨 결정이 과도하게 발생하였거나 포화 염화칼륨의 흐름을 억제하는 전극의 공기구멍이 적절하게 조정되지 않았기 때문이다. 이들 문제는 주기적으로 공기구멍을 열어 주거나 정제수로 염화칼륨 결정을 세척하거나 포화 염화칼륨을 몇 차례 교환하거나 미세구멍이 있는 초자구가 약간 젖는 것같이 보일 때까지 고운 금강사로 전극하단을 주의하여 가는 것으로 해결될 수 있다.

1.3.5 토양 중 염류의 농도가 높아지면 pH 값이 낮아지는 경우가 있다.

1.3.6 기름 층이나 작은 입자상이 전극을 피복하여 pH 측정을 방해할 수 있는데 이 피복물을 부드럽게 문질러 닦아내거나 세척제로 닦아낸 후 정제수로 세척하여 부드러운 천으로 제거하여 사용한다. 염산(1 + 9) 용액을 사용하여 피복물을 제거할 수 있다.

1.3.7 pH는 온도변화에 따라 영향을 받는다. 대부분의 pH 측정기는 자동으로 온도를 보정하나 표 1에 따라 할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 pH

pH 는 보통 유리전극과 비교전극으로 된 pH 측정기를 사용하여 측정하는데 양전극간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$pH_x = pH_s \pm \frac{F(E_x - E_s)}{2.303RT} \quad (\text{식 1})$$

여기서, pH_x : 시료의 pH 측정값

pH_s : 표준용액의 pH(-log [H⁺])

E_x : 시료에서의 유리전극과 비교전극간의 전위차(mV)

E_s : 표준용액에서의 유리전극과 비교전극간의 전위차(mV)

F : 패러데이(Faraday) 상수(9.649 × 10⁴ C/mol)

R : 기체상수(8.314 J/(K · mol))

T : 절대온도(K)

2.2 기준전극

은-염화은의 칼로멜 전극 등으로 구성된 전극으로 pH측정기에서 측정 전위값의 기준이 된다.

2.3 유리전극(작용전극)

pH 측정기에 유리전극으로서 수소이온의 농도가 감지되는 전극이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 pH 측정기

3.1.1 pH 측정기의 구조

pH 측정기는 보통 유리전극 및 기준전극으로 된 검출부와 검출된 pH를 지시하는 지시부로 되어 있다. 지시부에는 비대칭 전위조절(영점조절) 기능 및 온도보정 기능이 있다. 온도보정 기능이 없는 경우는 온도보정용 감온부가 있다.

3.1.2 기준전극

은-염화은의 칼로멜 전극 등이 사용될 수 있다. 기준전극과 작용전극이 결합된 전극이 측정하기에 편리하다.

3.1.3 자석 교반기 또는 테플론으로 피복된 자석 바를 사용한다.

3.1.4 pH 측정기는 다음 조작법에 따라 임의의 한 종류의 pH 표준액에 대하여 검출부를 물로 잘 씻은 다음 5 회 되풀이하여 pH를 측정했을 때 그 값의 편차가 ± 0.05 이내의 것을 쓴다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 정제수를 15 분 이상을 재증류하여 이산화탄소를 제거한 후에 산화칼슘(생석회) 흡수관을 부착하여 식힌 다음 사용한다.

4.2 표준용액

조제한 pH 표준용액은 경질유리병 또는 폴리에틸렌병에 보관하며, 보통 산성표준용액은 3 개월, 염기성 표준용액은 산화칼슘(생석회) 흡수관을 부착하여 1 개월 이내에 사용하며, 현재 국내외에 상품화되어 있는 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.1 수산염 표준용액(0.05 M)

테트라옥살산칼륨(potassium tetraoxalate, $\text{KH}_3(\text{CO}_2)_4$, 218.16)을 분말로 하여 데시케이터(실리카겔 사용)에서 건조한 다음 12.71 g을 정확하게 달고 정제수를 넣어 정확히 1 L로 한다.

4.2.2 프탈산염 표준용액(0.05 M)

프탈산수소칼륨(potassium biphthalate, $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$, 204.22)을 분말로 하여 110 °C에서 2 시간 건조한 다음 10.21 g을 정확하게 달고 정제수를 넣어 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.3 인산염 표준용액(0.025 M)

인산이수소칼륨(potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 , 136.09) 및 무수인산일수소나트륨(disodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4 , 141.96)을 분말로 하여 110~130 °C에서 2 시간 건조한 다음 인산이수소칼륨 3.40 g 및 무수인산일수소나트륨 3.55 g을 정확하게 달고 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.4 붕산염 표준용액(0.05 M)

붕산나트륨(sodium borate, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 201.22)을 데시케이터(정제수로 적신 브롬화나트륨) 중에 넣어 건조시킨 다음 3.81 g을 정확하게 달고 정제수를 넣어 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.5 탄산염 표준용액(0.025 M)

데시케이터(실리카겔)에서 건조시킨 탄산수소나트륨(sodium bicarbonate, NaHCO_3 , 84.01) 2.10 g과 500 °C ~ 650 °C에서 1 시간 건조한 무수탄산나트륨(sodium carbonate, Na_2CO_3 , 105.99) 2.65 g을 정확하게 달고 정제수를 넣어 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.6 수산화칼슘 표준용액(0.02 M, 25 °C 포화용액)

수산화칼슘(calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 74.09)을 분말로 하여 5 g을 플라스크에 넣고 23 °C ~ 27 °C의 정제수 1 L를 넣어 잘 흔들어 섞어 충분히 포화시킨 다음, 상층액을 여과하여 투명한 용액을 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

토양시료 채취는 ES 07130.c 시료의 채취 및 조제에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

“내용 없음”

7.0 분석절차

7.1 ES 07130.c 시료의 채취 및 조제 방법에 따라 조제한 분석용 시료 5 g을 무게를 달아 50 mL 비커에 취하고 정제수 25 mL를 넣어 가끔 유리막대로 저어주면서 1 시간 방치한다.

7.2 pH측정기를 pH 표준용액으로 보정한 다음 깨끗하게 씻어 말린 유리전극 및 표준 전극을 시료용액에 넣고 60 초 이내에 읽는다.

[주 1] 전극을 넣을 때 토양 현탁을 만들어 주고 곧 넣어서 측정한다.

8.0 결과보고

pH 측정기의 값을 0.1 단위까지 직접 읽고 온도를 함께 측정한다.

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 150.1, 1978, pH(Electrometric)

9.2 KS I ISO 10390, 2005, 토양의 질-pH 측정

9.3 환경부, 토양오염공정시험기준, 2008, 수소이온농도(pH)

9.4 환경부, 폐기물공정시험방법, 2007, 수소이온농도(pH)

10.0 부록

표 1. 온도별 표준액의 pH 값

온도(℃)	수산염 표준액	프탈산염 표준액	인산염 표준액	붕산염 표준액	탄산염 표준액	수산화칼슘 표준액
0	1.67	4.01	6.98	9.46	10.32	13.43
5	1.67	4.01	6.95	9.39	10.25	13.21
10	1.67	4.00	6.92	9.33	10.18	13.00
15	1.67	4.00	6.90	9.27	10.12	12.81
20	1.68	4.00	6.88	9.22	10.07	12.63
25	1.68	4.01	6.86	9.18	10.02	12.45
30	1.69	4.01	6.85	9.14	9.97	12.30
35	1.69	4.02	6.84	9.10	9.93	12.14
40	1.70	4.03	6.84	9.07	—	11.99
50	1.71	4.06	6.83	9.01	—	11.70
60	1.73	4.10	6.84	8.96	—	11.45