

수질오염공정시험기준
(지하수)

ES 04733.1

수소이온농도

2022

(Potential of Hydrogen, pH)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지하수의 pH를 측정하는 방법으로 유리전극과 기준전극으로 구성된 pH 측정기를 사용하여 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지하수의 pH를 현장에서 측정하는데 적용한다.

1.2.2 이 시험방법의 측정범위는 pH 0 ~ pH 14 또는 pH 0 ~ pH 12로 하며, 최소 눈금단위는 pH 0.01이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 pH는 온도변화에 따라 영향을 받는다. 대부분의 pH 측정기는 자동으로 온도를 보정할 수 있다.

1.3.2 pH 10 ~ pH 11 이상에서 나트륨에 의해 오차가 발생할 수 있는데, 이는 “낮은 나트륨 오차 전극”을 사용하여 줄일 수 있다.

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

1.3.4 가끔 적절치 못한 관리로 전극이 부식되는 경우가 있으며, 이는 부정확한 결과를 유발한다. 전극은 1 년 ~ 2 년의 수명을 가지며 전극을 교체할 수 있는 pH 측정기를 구입하는 것도 고려할 필요가 있다.

1.3.5 높은 온도와 높은 pH에서 반복된 측정은 전극의 수명을 줄이는 결과를 준다. 항상 제조사의 권고방법을 따르는 것이 좋다.

1.3.6 측정이 완료된 후에는 전극을 증류수로 잘 닦아낸 다음 3 M KCl 용액에 담가둔다. 현장 측정이 완료되었을 때 또는 전극의 반응이 느려질 때에도 전극을 제조사가 권하는 세척용액으로 세척한다. 보존용 용액도 제조사가 권하는 용액으로 하는 것이 좋다.

2.0 용어정의

2.1 pH

pH는 기준전극과 비교전극으로 구성된 pH 측정기를 사용하고, 양 전극 간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 측정하는 방법이다. pH는 수소이온농도를 그 역수의 상용대수로서 나타낸 값으로 보통 기준전극과 비교전극으로 구성되어진 pH 미터를 사용하고, 측정하는데 양전극간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 다음과 같은 식으로 정의된다.

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

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) 정수 (9.649×10^4 C/mol)

R : 기체정수 (8.314 J/K · mol)

T : 절대온도 (K)

2.2 기준전극

은-염화은의 칼로멜 전극 등으로 구성된 전극으로 pH 측정기에서 측정 전위 값의 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. 믿을 수 있는 전극을 구입하여 제조사의 유지 관리 지침을 따르도록 한다.

3.1.2 기준전극, 자석 교반기 또는 테플론으로 피복된 자석 바

4.0 시약 및 표준용액

4.1 정제수

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

4.2 표준용액

4.2.1 조제한 pH 완충용액은 경질 유리병 또는 폴리에틸렌 병에 보관한다. 완충용

시약은 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있고, 유효기간 내에 사용해야 한다. 완충용액은 빛을 차단하고, 냉장 보관한다면 pH 4.0의 완충용액은 3 개월 사용할 수 있고, pH 7.2의 완충용액은 6개월 사용할 수 있으며 염기성 표준용액 (pH 10)은 산화칼슘 (생석회) 흡수관을 부착하여 1 개월 이내에 사용할 수 있다.

4.2.2 프탈산염 완충용액 (pH 4.0)

프탈산수소칼륨 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$, 분자량 : 204.22)을 가루로 하여, 110 °C에서 2 시간 건조한 다음 10.21 g을 정확하게 달아 정제수를 넣어 녹여 정확히 1 L로 한다. 이 용액은 20 °C에서 제조할 때 pH 4.0이다. 또는 시판되는 표준 완충용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3 인산염완충용액 (pH 7.2)

인산일수소칼륨 21.75 g, 인산이수소칼륨 8.5 g, 인산일수소나트륨 (12 수화물) 44.6 g, 염화암모늄 1.7 g을 물에 녹여 1 000 mL로 한다. 이 완충액의 pH는 7.2이어야 하며, 미생물이 자라면 사용할 수 없다. 또는 시판되는 표준 완충용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.4 염화암모늄 · 암모니아완충용액 (pH 10.0)

염화암모늄 67.5 g을 암모니아수 570 mL에 녹이고, 물을 넣어 1 000 mL로 한다. 유리 마개병에 넣어 냉소에 보관한다. 또는 시판되는 표준 완충용액을 구입하여 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 pH는 가능하면 현장에서 측정한다.

5.2 지하수 시료를 채취한 후 보관하여야 할 경우 공기와 접촉으로 pH가 변할 수 있으므로, 지하수 시료를 용기에 가득 채워서 밀봉하여 분석 전까지 보관한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 측정기의 전원을 켜고 시험 시작까지 30 분 이상 예열한다. 전극은 정제수에 3 회 이상 반복하여 씻는다. 이 때 물은 매회 갈아주고, 물방울은 잘 닦아내어야 한다. 특히 더러워진 경우 필요에 따라 세제나 염산 (0.1 M) 등으로 닦아낸 다음 물을 흘려 충분히 씻는다. 오랜 기간 건조 상태에 있었던 유리전극은 미리 하룻밤 동안 pH 7 완충용액에 담가 놓은 후에 사용한다.

6.2 성능기준

6.2.1 수소이온농도 측정기는 지하수에서 신속하게 수소이온농도를 측정할 수 있어야 하고, 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 한다.

6.2.2 pH 7 변동 시험

동일 조건에서 pH 7 표준용액에 전극을 담그고 5 분 및 2 시간 경과 후 측정값을 읽고 그 차를 다음 식에 따라 구한다.

$$pH \text{ 변동시험} = (5\text{분 후 측정값}) - \{2 \text{ 시간 (정도검사: 2 시간) 후 측정값}\} \quad (\text{식 1})$$

6.2.3 pH 4 (또는 pH 10) 변동 시험

동일조건에서 pH 4 (또는 pH 10) 표준용액에 전극을 담그고 5 분 후 및 2 시간 경과 후 측정값을 읽고 그 차를 식 1에 따라 구한다.

6.3.4 반복성 시험

동일 조건에서 pH 7 표준용액과 pH 4 (또는 pH 10) 표준용액을 10 분 간격을 두고 3 회 이상 측정하며, 매회 안정화된 다음 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대편차를 구하여 측정 횟수로 나누어 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성}(pH) = \frac{|d|}{n} \quad (\text{식 2})$$

여기서, $|d|$: (평균값 - 측정값)의 합
 n : 측정 횟수

6.3.5 응답시간 시험

pH 7 표준용액에서 안정된 전극을 pH 4 (또는 pH 10) 표준용액으로 이동하여 담갔을 때 지시 값이 pH 4.3 (또는 pH 9.7, 90 % 지시 값)을 지시할 때까지 소요되는 시간을 측정한다.

6.3.6 온도보상정도 시험

pH 4 및 10 표준용액에 전극을 담그고 온도를 10 °C ~ 30 °C 사이에서 5 °C 간격으로 pH를 측정하고, 수소이온농도 측정값과의 차를 구한다.

6.4 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 검정절차

7.1.1 pH 측정기는 완충용액을 사용하여 검정하여야 한다. 시료채취 전에 그리고 시료채취 과정에도 주기적으로 시료 10 개에 1 번 검정하여야 한다. 검정 시에 사용하는 완충용액의 pH 값과 ± 0.02 pH 값 이내에 있어야 한다. 두 pH 값에서 검정을 할 때에는 pH 4.0과 pH 7.2의 완충용액을 사용하는 것이 좋고 세 pH 값에서 검정을 할 때에는 pH 4.0, pH 7.2과 pH 10.0의 완충용액을 사용하는 것이 좋다.

7.1.2 유리전극을 정제수로 잘 씻은 후 여과지로 남아있는 물을 조심하여 닦아낸다. 온도보정을 할 수 있는 경우 pH 표준용액의 온도와 ± 1 °C 오차 범위 내로 맞추고 유리전극을 시료의 pH 값에 가까운 표준용액에 담가 2 분 지난 후 표준 완충용액의 pH 값이 되도록 조절한다.

7.2 측정절차

7.2.1 유리전극을 정제수로 잘 씻고 남아있는 물을 여과지 등으로 조심하여 닦아낸

다음 시료에 담가 측정값을 읽는다. 시료에 담가 2 분 ~ 3 분 지난 후에 pH 값을 읽으며, 측정값이 0.02 이하의 pH 차이를 보일 때까지 반복 측정한다.

7.2.2 시료는 유리전극이 충분히 잠기고 자석 교반기가 투명하게 보일 수 있을 정도로 사용한다. 만약 현장에서 pH를 측정할 경우에는 전극을 적절한 깊이에 직접 담가서 측정할 수도 있다.

7.2.3 유리탄산을 함유한 시료의 경우에는 실험목적에 따라 유리탄산을 제거 여부를 결정한 후 pH를 측정한다.

7.2.4 지하수 시료를 새로 채취하여 3 회 이상 연속 측정하였을 때 ± 0.02 보다 작아야 한다.

7.2.5 pH 측정기의 구조 및 조작법은 제조회사에 따라 다르다. pH 11 이상의 시료는 오차가 크므로 알칼리용액에서 오차가 적은 특수전극을 사용한다.

8.0 결과보고

pH 측정기의 값을 0.01 단위까지 직접 읽고 온도를 함께 측정한다.

9.0 참고문헌

9.1 Geoscience Australia Groundwater Sampling and Analysis - A Field Guide, GeoCat # 68901, 2009/27

9.2 U.S. Environmental Protection Agency, 1986, RCRA Ground-Water Monitoring Technical Enforcement Guidance Document; OSWER-9950.1, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C

9.3 ASTM D 6569, "Standard Test Method for On-Line Measurement of pH", ASTM, West Conshocken PA, (2001)

9.4 DIN Method 38405-C5, Elektrometrische Bestimmung mittels Glaselektrodenmesskette

9.5 국립환경과학원, “먹는물수질공정시험기준 ES 05306.1c 수소이온농도 - 유리전극법” (2021)

9.6 국립환경과학원, “수질오염공정시험기준 ES 04306.1b 수소이온농도” (2021)

9.7 USGS, Guidelines for collection and field analysis of ground-water samples for selected unstable constituents, (1981)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

검사항목	기준
pH 7 변동	pH $\pm$ 0.1 이하
pH 4 (또는 10) 변동	pH $\pm$ 0.1 이하
반복성	pH $\pm$ 0.1 이하
응답시간	30 초 이하
온도보상정도	pH $\pm$ 0.1 이하