

수질공정시험기준
(지하수)

ES 04735.1

산화환원전위

2022

(ORP, Oxidation-Reduction Potential)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지하수의 산화환원전위를 측정하는 방법으로 지하수에 두 개의 전극의 전위차를 사용하여 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지하수의 산화환원전위 측정에 사용하고, 밀리볼트 (mV) 단위를 사용한다.

1.2.2 이 시험방법으로 측정하는 산화환원전위는 약 $-100\text{ mV} \sim +300\text{ mV}$ 이다.

1.2.3 측정된 산화환원전위는 정성적인 해석에 이용된다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 산화환원전위 프로브 (probe)는 항상 습기상태를 유지해야 하며 정기적으로 점검한 후 사용한다.

1.3.2 황화수소 (H_2S)가 함유된 지하수의 산화환원전위는 측정 의미가 없다.

1.3.3 제작된 백금 전극은 정확도가 떨어지는 경우가 있으므로 사용 전에 완충용액을 사용해서 정확성을 검사한 후 사용한다. 이때 사용하는 용액은 두 가지가 있다. Zobell

법을 사용할 때에는 이 용액 25 °C에서 E Calomel을 + 0.185 Volt로 읽는 백금전극은 양호한 것이다. Quinhydrone 법을 사용할 때에는 이 용액 E Calomel을 25 °C에서 0.215 Volt로 읽는 백금전극은 양호한 것이다.

1.3.4 백금전극 표면에 이물질이 부착되어 있으면 전위측정에 방해가 되므로 이물질이 묻어있지 않도록 철저히 세척해야한다. 실내에서의 세척은 실내용 세척액에 장시간 담갔다가 다시 묽은 HNO₃으로 씻고 물로 충분히 씻은 다음 사용하며 야외에서는 전극을 10 % H₂O₂에 2 초 ~ 3 초간 담갔다가 물로 충분히 씻어 사용한다.

2.0 용어정의

2.1 산화환원전위

산화환원전위는 어떤 화합물이 전자를 잃고 산화되거나 또는 전자를 받아 환원되려는 경향의 강도를 나타내는 값이며, 측정 단위는 밀리볼트 (mV)이다. 따라서 이 값은 어떤 화학반응을 예측하는 데 중요한 정보가 된다. 즉 지하수에서 금속의 화학종과 금속관에서 지하수의 부식성을 이해하는데 도움이 된다. 이 값이 > 400 mV 이상의 높은 값일 때에는 지하수의 산화력이 강하다는 의미이며, < 400 mV 이하의 낮은 값일 때에는 환원력이 강하다는 의미이다.

이론적으로 1기압, 25 °C 조건하에서 H₂ : H⁺의 산화환원 쌍을 가진 pH가 0인 표준수소전극을 택하여 그의 단극전위차를 0 Volt로 정하고, 이 산화환원계의 상대적 전위차를 산화환원전위 즉, Eh로 규정짓는다. 가역 산화환원계를 나타내는 일반식은 아래와 같다.



여기서 산화환원전위는 Eh로 표시되며 Eh와 산화환원에 관여하는 물질의 활동도 간에는 다음과 같은 일반식이 얻어진다.

$$E_h = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_x]}{[Red]} \quad (\text{식 1})$$

여기서, Eh는 표준수소전극이 나타내는 값을 0으로 할 때의 전위이다. E₀는

표준산화환원전위, n 는 반응에 관여하는 전자의 수, T 는 절대온도, F 는 Faraday의 상수, R 은 기체상수이며, $\ln$ 은 자연대수 ($2.303 \log$)이다. 또한 $[O_x]$ 는 산화상태물질의 활동도, $[Red]$ 는 환원상태 물질의 활동도를 나타낸다. 식 1에서 온도를 25°C , 자연대수를 상용대수로 대치하고, 각 상수를 계산해 주면 다음과 같이 된다.

$$E_h = E_o + \frac{0.059}{n} \log \frac{[O_x]}{[Red]} \quad (\text{식 } 2)$$

식 2에서 볼 때 산화환원전위 (E_h)는 그 계의 표준전위(E_o)와 산화형, 환원형 물질의 비에 의해 결정되어진다. E_o 값은 $[O_x] = [Red]$ 의 경우 즉 50 %가 산화 또는 환원되어질 때의 E_h 를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 산화환원전위 측정계

전위차 측정 장치 (Voltmeter)는 두 개의 전극으로 구성되어 있는데 하나의 전극은 흔히 Calomel 전극을 쓰는데 이것은 비교적 안정된 전위차를 갖는 표준전극이며, 다른 전극은 백금전극인데 이는 측정 시에 흐르는 전류에 의하여 전기분해 되지 않고 직접 산화되거나 환원되기 때문에 이를 사용한다. 측정 시 두 개의 전극의 전위차 즉, 표준전극에 대한 시료 중의 전위차를 비교함으로써 측정한다.

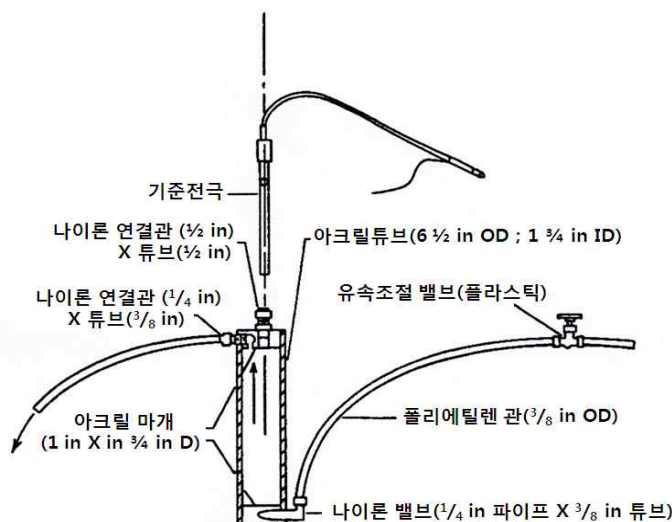


그림 1. 전기전도도 측정 셀

3.2 백금전극

백금전극은 백금판 또는 백금선을 쓰며 백금선일 경우에는 나선상 또는 선상이 있으며 선상 전극이 덜 손상되며 일반적으로 편리하게 쓰인다. 또한 백금전극의 표면적이 클수록 분극현상을 적게 하여 올바른 전위의 측정치를 준다. 그림 2와 같이 백금전극을 제작하는 데서의 주의할 점은 초자봉은 경질유리를 사용하고, 백금선과 은선의 연결은 전기 아크접촉이 좋으나 그렇지 못할 때에는 수은으로 연결시킨다. 한편 백금선과 초자봉과의 접착은 엄밀하게 하며 수은이나 파라핀을 넣어 고정시키기 전에 반드시 검사 해야 한다. 검사는 적색 잉크 같은 데 담가 봄으로써 쉽게 알 수 있다.

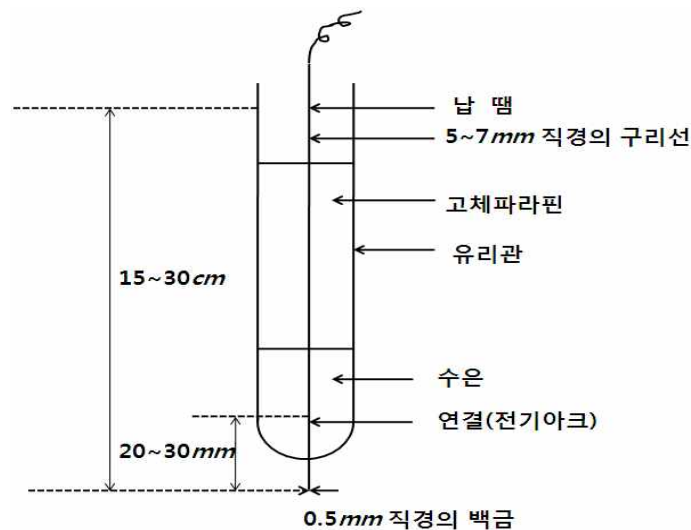


그림 2. 백금전극

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.

4.2 Potassium ferric-ferro cyanide 용액

Zobell에 의한 Potassium ferric-ferro cyanide solution이 표준 기준용액으로 이용된다.

4.2.1 Zobel 용액

$K_3Fe(CN)_6$ 0.9878 g과 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 1.2672 g을 0.1 N KCl 1 L에 녹여 사용한다.

4.2.2 Quinhydrone 용액

pH 4.0인 완충액 50 mL에 Quinhydrone 0.1 g을 용해시킨 용액을 사용한다.

4.3 백금전극의 실내 세척용액

실내에서의 백금전극 세척용액은 H_2SO_4 1 L중에 $K_2Cr_2O_7$ 100 g을 첨가하거나 $K_2Cr_2O_7$ 의 포화용액에 그 부피의 3 배 ~ 4 배가 되는 양의 H_2SO_4 를 서서히 가하여 만든다.

4.4 백금전극의 실외 세척용액

실외에서의 백금전극 세척용액은 10 % H_2O_2 를 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 산화환원전위는 가능한 현장에서 측정하며 특히 환원성이 강한 심부 지하수의 경우 측정 중 공기 (O_2) 와의 접촉을 피하는 것이 중요하다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정밀도

6.1.1 측정된 Eh는 정성적인 해석에 이용된다.

6.2 내부정도관리 주기 및 목표

6.2.1 시료를 반복 측정했을 경우 측정값의 차이가 10 mV 이내가 되어야 한다.

6.2.2 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 검정절차

7.1.1 측정기의 전원을 켜 다음 검정 전 15분간 평형상태가 되도록 한 다음 사용하기 전에 산화환원전위 측정계의 제조사의 지침에 따라 검정을 한다.

7.1.2 Zobell 용액을 25℃에서 E Calomel을 + 0.185 Volt로 읽는 백금전극은 양호한 것이며, Quinhydrone 용액 E Calomel을 25 ℃에서 0.215 Volt로 읽는 백금전극은 양호한 것이다.

7.2 측정절차

7.2.1 산화환원전위 유동셀 시스템을 이용하여 산화환원전위를 측정한다.

7.2.2 산화환원전위 측정계의 프로브를 산화환원전위 유동셀 시스템에 넣는다.

7.2.3 산화환원전위 유동셀 시스템에 지하수를 흐르게 하고, 공기방울이 없도록 한다.

7.2.4 20 분 ~ 30 분 정도 후 안정화 되면 측정치를 기록한다.

8.0 결과보고

7.2의 방법으로 측정하여 얻은 값으로 산화환원전위 값을 작성한다.

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

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정밀도	$\pm 10 \text{ mV}$ 이내