

수질공정시험기준
(지하수)

ES 04737.1

알칼리도

2022

(Alkalinity)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지하수 중에 알칼리도를 현장에서 측정하는 방법으로서, 시료중의 알칼리도를 뷰렛 적정법 (burette titration)이나 알칼리도 적정기 (alkalinity titrator)를 사용하여 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지하수의 알칼리도를 현장에서 측정하기 위해 사용한다.

1.2.2 시험방법에 의한 지하수의 알칼리도는 $\pm 1 \%$ 의 오차범위로 측정한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 이산화탄소가 녹아들어가는 정도에 따라서 알칼리도가 달라질 수 있어 되도록 공기 또는 이산화탄소와 접촉이 안 되도록 해야 한다.

1.3.2 알칼리도의 측정은 시료 공기접촉을 최소화하기 위하여 채취 후 즉시 측정해야 한다.

2.0 용어정의

2.1 알칼리도

알칼리도는 물의 양성자 (H^+)의 수용 능력이다. 양성자를 수용할 수 있는 성분은 중탄산 이온 (bicarbonate ion), 탄산이온 (carbonate ion) 및 수산이온 (OH^-)이 있으며 이 세 가지 화합물질에 따라 알칼리도가 결정된다. 지하수에서 중탄산 이온은 대기, 생물학적으로 발생한 이산화탄소, 방해석 (calcite)과 같은 광물이 녹아 발생한다. 알칼리도의 측정은 가능한 시료 공기접촉을 최소화하기 위하여 채취 후 즉시 측정해야 한다. 알칼리도는 전위차계를 사용하여 전위차 적정법에 의해 측정한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 전위차계 (potentiometer)

전위차계란, 전위차나 기전력 등을 표준 전지와 비교해서 정밀하게 측정하는 계기를 말하며 직류용과 교류용이 있는데 일반적으로 직류용을 사용한다. 즉, 전위차계는 이미 알고 있는 표준전압을 기준으로 미지의 전압이나 기전력을 측정하는 장치이다.

3.2 디지털 적정기 (digital titrator)

디지털 적정기는 고농도 적정액이 들어있는 콤팩트한 카트리지를 부착한 정밀 분사용 장치이다. 디지털 적정기 안에 주 전동나사가 카트리지에서부터 고농도 적정액을 일정 유속으로 전달 튜브를 통해 나가도록 밀어주는 플런저를 조절한다.

3.3 pH 측정기 (pH meter)

3.4 교반용 자석 바와 판

3.5 뷰렛 (burette)

3.6 파이펫 (pipette)

3.7 250 mL 엘렌 메이어 플라스크 (250 mL erlenmeyer flask)

3.8 메스실린더 (graduated cylinder)

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

이 시험기준에서 사용하는 모든 정제수는 미국재료시험학회 (ASTM, american society for testing and materials) Type I 물 수준의 정제수 (탈이온수)를 사용하고, 하루 이상 경과된 정제수는 표준용액 제조에 사용하지 않는다.

4.1.2 염산 (HCl)

4.1.3 0.02 N 황산 (H_2SO_4)

4.1.4 페놀프탈레인 지시약

4.1.5 메틸오렌지 지시약

브롬크레졸 그린-메틸레드 지시약 (bromocresol green-methyl red indicator)을 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 알칼리도의 측정은 시료와 공기접촉을 최소화하고, 채취 후 즉시 측정한다.

5.2 지하수 시료의 채취 용기는 테플론, 스테인리스, PVC, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 재질의 용기를 사용하고, 4 °C 이하에서 보관하며 6시간 이내에 측정한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

안정적인 측정 결과를 얻기 위해서는 제조사에서 보증하는 방법을 통해 측정하여야 한다.

6.2 반복성

6.2.1 5 개 이상의 지시 값의 평균값을 산출하여 표준편차를 계산한다. 허용범위는 $\pm 1\%$ 의 오차범위이다.

6.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 뷰렛 적정법 (burette titration)을 사용할 경우

7.1.1 비커, 자석교반기, 뷰렛, 검정된 pH 미터를 적정을 위해 준비한다.

7.1.2 깨끗한 막대 지석을 담은 100 mL 비커에 시료 25 mL를 파이펫으로 넣고 시료 안에 pH 미터를 잠기게 설치한 다음 안정화될 때까지 기다린다.

7.1.3 페놀프탈레인 지시약 두 방울을 시료에 넣고 혼합하여 준다. 시료가 연분홍색을 띠면 탄산이온이 존재하는 경우이고, 시료가 연분홍색을 띠지 않으면 탄산이온이 존재하지 않는 경우이다.

7.1.4 황산으로 적정하는 동안 플라스크를 흔들어 준다. pH 측정기로 정확히 8.3이 될 때까지 적정한 황산 용액의 부피를 기록한다.

7.1.5 브롬크레졸 그린-메틸레드 지시약 (bromocresol green-methyl red indicator powder pillow)한 펠렛을 플라스크에 넣고 잘 저어 혼합한다.

7.1.6 황산으로 밝은 연분홍색 (pH 4.5)이 될 때까지 적정한다. pH 측정기로 정확히 4.5가 될 때까지 적정한 황산 용액의 부피를 기록한다.

[주 1] pH 측정기 대신에 전위차계를 사용할 때는 두 개의 변곡점이 나타나며 이때의

첨가한 황산 농도를 기록한다.

7.2 알칼리도 적정기 (alkalinity titrator)를 사용할 경우

7.2.1 예상되는 알칼리도에 따라 시료 부피를 정하고, 황산 적정용 카트리지를 선택한다.

7.2.2 적정용 카트리지 안으로 튜브를 연결하고, 카트리지를 본체에 붙인다.

7.2.3 적정액 몇 방울을 전달선에 흘려보내고 눈금계가 영이 되도록 조정 한 다음 끝을 깨끗한 휴지로 닦아낸다.

7.2.4 페놀프탈레인 지시약 두 방울을 시료에 넣고 혼합한 후에 시료의 색이 연분홍으로 변하면 탄산이온이 존재하는 경우이므로 7.2.5의 적정을 진행하며 시료가 연분홍색을 띠지 않으면 탄산이온이 존재하지 않는 경우이므로 7.2.6의 적정을 수행한다.

7.2.5 황산 적정액을 pH가 정확히 8.3가 될 때까지 플라스크를 흔들어 주면서 천천히 넣어준다. pH가 정확히 8.3가 될 때 적정한 황산 용액의 부피를 기록한다.

7.2.6 브롬크레졸 그린-메틸레드 지시약 (bromocresol green-methyl red indicator powder pillow)을 플라스크에 넣고 잘 혼합한다.

7.2.7 황산 적정액으로 밝은 연분홍색 (pH 4.5)이 될 때까지 적정하거나 pH 측정기로 정확히 4.5가 될 때까지 적정한 다음 소비된 황산 용액의 부피를 기록한다.

[주 2] pH 측정기 대신 전위차계를 사용할 때는 두 개의 변곡점이 나타나며 변곡점에서의 소비한 황산 농도를 기록한다.

7.3 사전에 정한 pH로 적정할 경우

7.3.1 적절한 종말점 pH를 측정하는 방법이다.

[주 3] 종말점 pH는 표 1을 참조한다. pH 값은 알칼리도 농도 (mg CaCO₃/L로서)에 대응하는 당량점으로서 제안한다.

표 1. End-point pH values

Test Condition	End Point pH	
	Total Alkalinity	Phenolphthalein Alkalinity
Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)		
30	4.9	8.3
150	4.6	8.3
500	4.3	8.3
규산염, 인산염이 의심되는 경우	4.5	8.3
자동화 분석이 가능한 경우	4.5	8.3
산업폐수 또는 복잡한 시스템의 경우	4.5	8.3

7.3.2 적정 용기와 전극은 깨끗한 증류수로 행귀 씻은 후, 파이펫이 적정 용기의 바닥에 놓이게 두어 안정화될 때까지 기다린다.

7.3.3 pH가 증가하는 단위가 0.2 미만인 되도록 산성 표준용액 (황산 또는 염산, 보통 0.02 N 또는 0.1 N 사용)을 0.5 mL 또는 그 이하로 추가한다. 산성 표준용액 첨가 후, 자석 교반기로 가볍게 혼합한다.

7.3.4 종말점 pH에 도달 할 때까지의 pH를 측정하여 적정 곡선을 작성한다.

[주 4] 중간 pH 값을 기록하지 않고, 지체없이 종말점 pH로 적정한다. 종말점에 접근함에 따라 적은 양의 산을 추가하고, 산을 더 추가하기 전에 산 평형에 도달되었는지 확인한다.

8.0 결과보고

시료의 분석결과는 현장에서 기록지에 작성한 산의 적정부피를 이용하여 아래 식에 대입해 계산한다.

$$\text{알칼리도} = V_a \times C \times 50000/V_s \quad (\text{식 1})$$

여기서, V_a = 적정한 산의 부피 (mL)

C = 산의 농도 (보통 0.02 N 또는 0.1 N)

V_s = 시료의 부피 (mL)

$$\text{meq/L CO}_3 = \text{알칼리도} \times 0.04$$

$$\text{mg/L CO}_3 = \text{meq/L CO}_3 \times 30.0047$$

9.0 참고자료

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 Stancioff, E. Clean Water: A Guide to Water Quality Monitoring for Volunteer Monitors of Coastal Waters. Maine/New Hampshire Sea Grant Marine Advisory Program and University of Maine Cooperative Extension. Orono, ME (1996)

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

9.5 Boghici, P.G., Texas Water Development Board, a Field Manual for Groundwater sampling (2003)

9.6 Standard Methods 2320 B, 2005, Titration Method

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정확도	1 % 이내