

수소이온농도

2024

(Potential of Hydrogen, pH)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 기준전극과 유리전극으로 구성된 pH 측정기를 사용하여 양전극 간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 수소이온농도 (pH)를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 수온이 0 °C ~ 40 °C인 지표수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량 범위는 pH 0.0 ~ pH 14.0이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 pH 10 이상에서 소듐에 의해 오차가 발생할 수 있는데, 이는 “낮은 소듐 오차 전극”을 사용하여 줄일 수 있다.

1.3.2 기름층이나 작은 입자상이 전극을 피복하여 pH 측정을 방해할 수 있는데, 이 피복물을 세척제로 씻은 후 정제수로 충분히 세척하고 부드러운 재질의 종이 등으로 물기를 제거하여 pH를 측정한다. 염산(1 + 9)을 사용하여 피복물을 제거할 수 있다.

1.3.3 pH는 온도변화에 따라 영향을 받는다. 대부분의 pH 측정기는 자동으로 온도를 보정하나 표 2에 따라 수동으로 보정할 수 있다.

1.3.4 가끔 전극이 부식되는 경우가 있으며, 이는 부정확한 결과를 유발한다. 전극의 관리와 수명은 제조사의 권고방법에 따라 사용하며 교체한다.

1.3.5 측정이 완료된 후에는 전극을 정제수로 잘 씻은 다음 3 M KCl 용액에 담가둔다. 현장 측정이 완료되었을 때 또는 전극의 반응이 느려질 때도 전극을 제조사가 권하는 세척용액으로 세척한다. 보존용 용액도 제조사가 권하는 용액으로 하는 것이 좋다.

2.0 용어정의

2.1 유리전극(작용전극, working electrode)

pH 측정기를 구성하는 유리전극으로서 수소이온의 농도가 감지되는 전극이다.

2.2 기준전극

은-염화은과 칼로멜 전극 등으로 구성된 전극으로 pH 측정기에서 측정 전위 값의 기준이 되며 작용 전극과 일체형으로 된 결합 전극의 형태가 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 pH 측정기

pH 측정기는 보통 유리전극과 기준전극으로 구성된 검출부와 측정된 pH 결과를 표시하는 지시부로 되어 있다.

3.1.1 검출부

시료와 접촉되는 부분으로서 유리전극 또는 안티몬전극과 기준전극으로 구성되어 있다.

[주 1] 안티몬전극을 사용하는 경우에 정량범위는 pH 2.0 ~ pH 12.0이다.

3.1.2 지시부

비대칭 전위조절(영점조절) 기능과 온도보정 기능이 있다. 온도보정 기능이 없는 것에는 온도보정용 감온부가 있다. 측정기의 운전상태, 측정결과, 교정값 등을 확인하고 기록할 수 있어야 한다.

3.2 건조기

105 ℃ ~ 110 ℃까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 건조장치를 사용한다.

3.3 건조용기(데시케이터)

수분함유에 따라 흡습제가 색 변화를 나타내거나 수분함량을 표시할 수 있는 데시케이터를 사용한다.

3.4 회화로

500 ℃ ~ 650 ℃까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능하여야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

“내용 없음”

4.2 표준용액

pH 표준용액 조제에 사용되는 물은 정제수를 15분 이상 끓여서 이산화탄소를 날려 보내고 산화칼슘(생석회) 흡수관을 닫아 식혀서 준비한다. 제조된 pH 표준용액의 전도도는 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하이어야 한다. 조제한 pH 표준용액은 경질 유리병 또는 폴리에틸렌병에 담아서 보관하며, 보통 빛을 차단하고 냉장 보관하여 산성 표준용액은 3개월, 염기성 표준용액은 산화칼슘 흡수관을 부착하여 1개월 이내에 사용한다. 국내외 시판용 표준용액을 사용할 수 있고, 유효기간 내에 사용해야 한다.

4.1.1 옥살산염 표준용액(0.05 M, pH 1.68)

사옥살산포타슘 (potassium tetraoxalate dihydrate, $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 254.19)을 실리카겔이 들어 있는 데시케이터에서 건조한 다음 12.61 g을 정확하게 달아 정제수에 녹이고 정확히 1 L로 한다.

4.1.2 프탈산염 표준용액(0.05 M, pH 4.00)

프탈산수소포타슘 (potassium hydrogen phthalate, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, 분자량: 204.22)을 건조기 110 °C에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 10.12 g을 정제수에 녹이고 1 L로 한다.

4.1.3 인산염 표준용액(0.025 M, pH 6.88)

인산이수소포타슘 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 , 분자량 : 136.09) 및 인산일수소소듐 (monobasic sodium phosphate, Na_2HPO_4 , 분자량 : 141.96)을 110 °C에서 1시간 건조한 다음 인산이수소포타슘 3.387 g과 인산일수소소듐 3.533 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.1.4 붕산염 표준용액(0.01 M, pH 9.22)

붕산소듐 · 10수화물 (sodium borate, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 381.37)을 건조용기{물로 적신 브롬화소듐 (sodium bromide, NaBr , 분자량: 102.89)}에 넣어 항량으로 한 다음 3.81 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.1.5 탄산염 표준용액(0.025 M, pH 10.07)

데시케이터(실리카겔)에서 건조한 탄산수소소듐 (sodium hydrogen carbonate, NaHCO_3 , 분자량: 84.01) 2.092 g과 500 °C ~ 650 °C에서 건조한 무수탄산소듐 (sodium carbonate anhydride, Na_2CO_3 , 분자량: 105.99) 2.64 g을 정제수에 녹이고 정확히 1 L로 만든다.

4.1.6 수산화칼슘 표준용액(0.02 M, 25 °C 포화용액, pH 12.63)

수산화칼슘 (calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 분자량: 74.09) 5 g을 플라스크에 넣고 정제수 1 L를 넣어 잘 흔들어 섞어 23 °C ~ 27 °C에서 충분히 포화시켜 그 온도에서 상층액을 여과하여 투명한 여과용액을 만들어 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정밀도의 내부정도관리 주기는 ES 04001.b 정도보증/정도관리에 따른다.

[주 2] 수소이온농도의 정도관리 시료(표준물질)는 인산염 표준용액(pH 6.88), 프탈산염 표준용액(pH 4.00), 탄산염 표준용액(pH 10.07)을 사용한다. 시판하는 pH 표준용액을 사용할 수 있다.

[주 3] 측정농도의 범위에 있는 동일한 시료 5개 이상을 측정하며 측정값의 차이가 pH 0.1 이내이어야 한다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 pH 전극 교정

7.1.1 측정기의 전원을 켜고 시험 시작까지 30분 이상 안정화 시킨다. 전극은 정제수에 3회 이상 반복하여 씻고 부드러운 재질의 종이 등으로 물기를 제거한다. 전극이 더러워진 경우 세제나 염산용액(0.1 M) 등으로 세척한 다음 정제수로 충분히 흘려 씻어낸다. 오랜 기간 건조 상태에 있었던 유리전극은 미리 하루 동안 pH 7 표준용액에 담가놓은 후에 사용한다.

7.1.2 교정은 다음과 같은 순서로 3개 이상 표준용액으로 실시한다.

7.1.2.1 전극을 프탈산염 표준용액(pH 4.00)에 담그고 표시된 값으로 교정한다.

7.1.2.2 전극을 표준용액에서 꺼내어 정제수로 3회 이상 세척하고 부드러운 재질의 종이 등으로 물기를 제거한다.

7.1.2.3 전극을 인산염 표준용액(pH 6.88)에 담그고 표시된 값으로 교정하여 7.1.2.2와 같이 한다.

7.1.2.4 전극을 탄산염 표준용액(pH 10.07)에 담그고 표시된 값을 교정하여 7.1.2.2와 같이 한다.

[주 4] 장비는 제조사의 매뉴얼에 따라 교정할 수 있으며, 시판하는 pH 표준용액을 사용할 수 있다.

7.2 온도보정

pH 4 또는 pH 10 표준용액에 전극(온도보정용 감온소자 포함)을 담그고 표준용액의 온도를 10 °C ~ 30 °C 사이로 변화시켜 5 °C 간격으로 pH를 측정하여 차이를 구한다. pH 표준용액에 대한 각 온도에서의 pH 값을 표 2에 표시 하였다. 가능하면 pH 측정 시 온도를 함께 측정해야 하며, 그렇지 못할 경우 표 2의 온도보정 값을 사용한다. 표 2에 없는 온도의 pH 값은 표의 값에서 내삽법으로 구한다.

7.3 분석방법

7.3.1 pH 측정기 교정이 끝나면 유리전극을 미리 정제수에 수 시간 담가 둔다.

7.3.2 유리전극을 정제수에서 꺼내어 부드러운 재질의 종이 등으로 물기를 제거한다.

7.3.3 유리전극을 측정하고자 하는 시료에 담가 2분 ~ 3분 지난 후에 pH 값을 읽으며, 측정값이 0.1 이하로 pH 차이를 보일 때까지 반복 측정한다.

7.3.4 시료로부터 pH 전극을 꺼내어 정제수로 세척한 다음 부드러운 재질의 종이 등으로 물기를 제거하고 제조사에서 제시하는 보관용액 또는 정제수에 담아 보관한다.

[주 5] pH 측정기 교정은 시료채취 전과 시료채취 과정에도 주기적으로 시료 10 개에 1회 교정하여야 한다.

8.0 결과보고

측정결과는 소수점 첫째 자리까지 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 4500-H⁺, “pH VALUE”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 ASTM D 1293-18, “Standard Test Methods for pH of Water” American Society for Testing and Materials, (2005)

9.3 EPA Method 9040B, “pH Electrometric measurement”, US EPA, (1995)

9.4 USGS, I-1586.85, “pH, Electrometric, glass-electrode”, USGS, (1983)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정밀도	± 0.1 이하

표 2. 온도별 표준용액의 pH

온 도 (℃)	수산염 표준용액	프탈산염 표준용액	인산염 표준용액	붕산염 표준용액	탄산염 표준용액	수산화칼슘 표준용액
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