

음이온류-이온선택전극법

2025

(Anions-Ion Selective Electrode Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 음이온류 (F^- , CN^- 및 Cl^-)를 이온선택전극법을 이용하여 분석하는 방법으로 시료에 이온강도 조절용 완충용액을 넣어 pH를 조절하고 지시전극 (또는 작업전극)과 기준전극을 사용하여 전위차를 측정하고 그 전위차로부터 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 불소이온, 시안은 0.1 mg/L, 염소이온은 5 mg/L 이다.

[주 1] 염소이온은 비교적 분해되기 쉬운 유기물을 함유하고 있거나, 자외선부에서 흡광도를 나타내는 브롬이온이나 크롬을 함유하지 않는 시료에 적용된다.

1.3 간섭물질

황화물 이온 등이 존재하면 염소이온의 분석에 방해가 될 수 있다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기준전극

이온선택전극과 조합하여 이온 농도에 대응하는 전위차를 나타낼 수 있는 것으로서 안정된 기준전극이 필요하다. 일반적으로 기준전극으로 염화제일수은 전극(칼로멜 전극) 또는 은-염화은 전극이 많이 사용된다.

3.2 이온선택전극

이온선택전극은 이온에 대한 고도의 선택성이 있고, 이온농도에 비례하여 전위를 발생시킬 수 있는 전극으로서 감응막의 구성에 따라 다음 그림1과 같이 분류된다. 이온선택전극의 종류와 감응막 조성은 부록의 표 2를 참조한다.

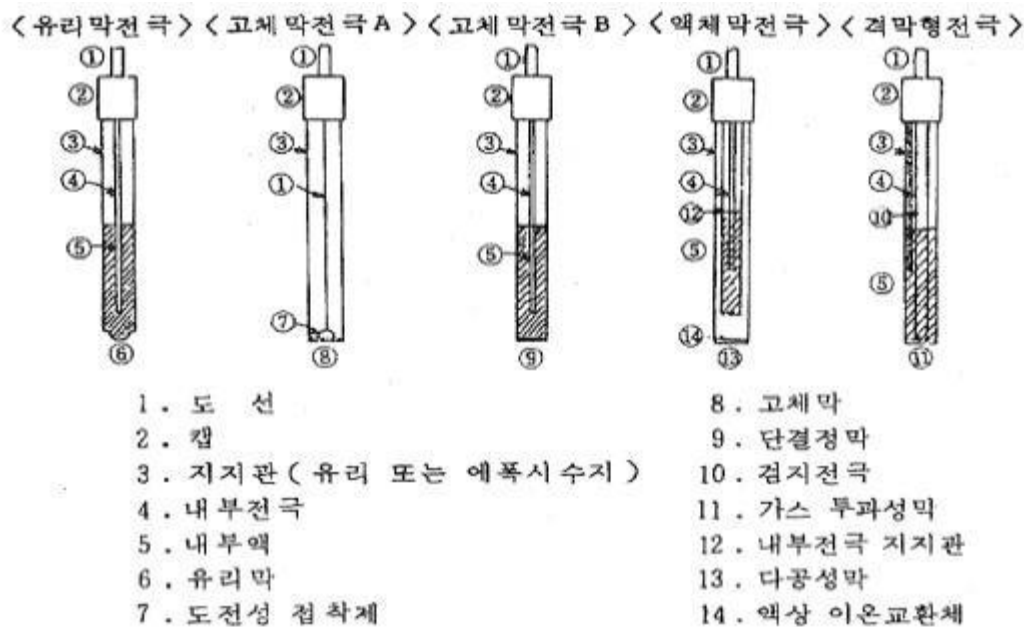


그림 1. 이온선택전극의 종류와 구조

3.3 자석교반기

폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 코팅이 된 자석교반기로 회전속도의 조절 및 유지가 가능해야 한다.

3.4 전위차 측정기

전위차 측정기는 내부저항이 매우 커 아주 낮은 전위차를 측정할 수 있는 전위차 측정기여야 한다.

3.5 회화로

500 °C ~ 600 °C까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능하여야 한다.

3.6 데시케이터

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

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 4-다이메틸아미노벤지리덴로다닌 아세톤 용액(0.02 %)

4-다이메틸아미노벤지리덴로다닌 (4-dimethylaminobenzylidenerhodanine, $C_{12}H_{12}N_2OS_2$, 분자량 : 240.23) 0.02 g을 아세톤에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 수산화소듐용액(20 %)

수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 200 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.3 수산화소듐용액(4 %)

수산화소듐 4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 수산화소듐용액(2 %)

수산화소듐 2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 수산화소듐용액(0.1 M)

수산화소듐 0.4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.6 아세트산용액(10 %)

아세트산 (acetic acid glacial, CH_3COOH , 분자량 : 60.05) 10 mL를 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.7 아세트산(1 + 10)

아세트산 (acetic acid glacial, CH_3COOH , 분자량 : 60.05) 10 mL를 정제수 100 mL에 넣어 혼합한다.

4.1.8 아세트산염완충용액(pH 5)

질산포타슘 (potassium nitrate, KNO_3 , 분자량 : 101.10) 100 g과 아세트산 50 mL를 정제수 500 mL에 가하여 용해한 후 여기에 수산화소듐용액을 가하면서 pH 5로 조절한 후 정제수를 가하여 1 L로 한다.

4.1.9 질산은용액(0.1 M)

질산은 (silver nitrate, AgNO_3 , 분자량 : 169.87) 17.0 g을 녹여 1 L로 한 후 갈색 병에 보관한다. 크롬산포타슘 (potassium chromate, K_2CrO_4 , 분자량 : 194.19)용액 0.2 mL를 지시약으로 하여 염화소듐 표준용액(1 000 mg/L)으로 표정한다.

4.1.10 크롬산포타슘용액

크롬산포타슘 (potassium chromate, K_2CrO_4 , 분자량 : 194.19) 50 g을 정제수 약

200 mL에 녹이고, 붉은색 침전물이 생길 때까지 질산은 (silver nitrate, AgNO_3 , 분자량 : 169.87)용액을 넣어 여과한 후 여과액에 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.11 티사브용액 (TISAB Solution)

염화소듐 50 g과 구연산이암모늄 1 g을 정제수 500 mL에 녹이고 아세트산 50 mL를 넣은 다음 수산화소듐용액(20 %)으로 pH 5.2로 조절하고 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 불소이온 표준용액

4.2.1.1 불소이온 표준원액(1 000 mg/L)

99 % 이상의 불화소듐 (sodium fluoride, NaF , 분자량 : 41.99)을 니켈도가니에 넣고 500 °C ~ 550 °C에서 50분간 가열한 후 데시케이터에서 방랭한 다음 2.21 g을 정확히 무게를 재어 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한 다음 폴리에틸렌병에 보관한다. 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

[주 2] 이온류 표준용액은 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.1.2 불소이온 표준용액(100 mg/L)

불소이온 표준원액(1 000 mg/L) 10 mL를 취하고 정제수를 넣어 정확히 100 mL로 한다.

4.2.2 시안 표준용액

4.2.2.1 시안 표준원액(1 000 mg/L)

시안화포타슘 (potassium cyanide, KCN , 분자량 : 65.12) 2.51 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다. 이 용액은 사용 시 조제하며 정확한 농도는 표정절차에 따라 구한다.

4.2.2.1.1 표정

시안 표준원액 100 mL를 정확히 취하여 수산화소듐용액(2 %) 1 mL와 지시약 4-다이메틸아미노벤지리덴로다닌 아세톤용액(0.02 %) 0.5 mL를 넣고 질산은용액(0.1 M)으로 용액의 황색이 붉은색으로 되는 지점을 종말점으로 하여 적정한다.

$$\text{시안농도 (mg/mL)} = a \times f \times 0.05204 \quad (\text{식 1})$$

여기서, a : 질산은용액(0.1 M) 소비량 (mL)

f : 질산은용액(0.1 M)의 농도계수 (factor)

4.2.2.2 시안 표준용액(100 mg/L)

표준원액(1 000 mg/L)으로부터 시안으로서 20 mg에 대응하는 부피를 정확히 취하여 200 mL 부피플라스크에 넣고 수산화소듐용액(0.1 M)으로 표선을 채운다.

4.2.3 염소이온 표준용액

4.2.3.1 염소이온 표준원액(1 000 mg/L)

염화소듐 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)을 미리 600 °C에서 약 1시간 가열하고 데시케이터에 방랭한다. 수분이 제거된 염화소듐 1.648 g을 넣고 소량의 정제수로 용해한 후 부피플라스크 1 L에 옮겨 정제수를 표선까지 가한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 검정곡선, 검정곡선 검증, 정확도 및 정밀도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.c 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 불소이온

ES 04351.1c 불소이온-자외선/가시선 분광법의 7.1 전처리에 따른다.

7.1.2 시안

ES 04353.1f 시안-자외선/가시선 분광법의 7.1 전처리에 따른다.

[주 3] 다량의 유지류가 함유된 시료는 아세트산 또는 수산화소듐 용액으로 pH 6 ~ pH 7로 조절하고 시료의 약 2 %에 해당하는 노말헥산 또는 클로로폼을 넣어 짧은 시간동안 흔들어 섞고 수층을 분리하여 시료를 취한다.

[주 4] 잔류염소가 함유된 시료는 잔류염소 20 mg당 아스코빈산(10 %) 0.6 mL 또는 이산화비소산소듐용액(10 %) 0.7 mL씩 비례하여 넣는다.

[주 5] 황화합물이 함유된 시료는 황화물이온 약 28 mg 당 아세트산아연용액(10 %) 2 mL를 넣어 제거한다.

7.1.3 염소이온

7.1.3.1 산성인 시료에는 수산화소듐용액(4 %), 알칼리성인 경우에는 아세트산(1 + 10)으로 미리 pH를 약 5로 조절한다.

7.1.3.2 황화합물이 함유된 시료에는 아세트산아연용액(10 %)를 가하고 황화물 이온을 침전시켜 여과지로 여과한 후 pH를 약 5로 조절한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 100 mL를 200 mL 비커에 옮긴다.

[주 6] 불소이온의 분석 시 시료를 옮긴 다음 티사브 (TISAB) 용액(pH 5.2) 10 mL를 넣어 흔들어 섞는다.

[주 7] 염소이온의 분석 시 시료를 옮긴 다음 아세트산염완충용액(pH 5) 10 mL를 넣어 흔들어 섞는다.

[주 8] 완충용액을 이용하여 pH를 조절하는 것은 이온강도를 일정하게 해주기 위함이다.

7.2.2 여기에 이온전극 및 기준전극을 침적시키고 기포가 일어나지 않는 범위내에서 일정한 속도로 세게 교반하여 전위차가 안정될 때의 값을 측정한 후 미리 작성한 검정곡선으로부터 이온의 양을 구하고 농도 (mg/L)를 산출한다.

[주 9] 시료와 표준용액의 측정시 온도차는 ± 1 °C이어야 하고, 교반속도가 일정하여야 한다.

[주 10] 불소이온 표준용액(0.1 mg/L), 시안 표준용액(0.1 mg/L), 염소이온 표준용액(5 mg/L)에 침적시켜 전위값이 안정될 때부터 측정한다.

[주 11] 염소이온전극의 응답시간은 온도가 10 °C ~ 30 °C의 경우, 염소이온의 농도가 5 mg/L 이상이면 1분 이내 이다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 불소이온, 시안 표준용액(100 mg/L)은 단계적으로 희석하여 0 mg/L, 0.1 mg/L, 1 mg/L, 10 mg/L, 100 mg/L의 표준용액을 준비하고, 염소이온 표준용액(1000 mg/L)을 또한 단계적으로 희석하여 0 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 100 mg/L, 1000 mg/L 염소이온 표준용액을 준비한다. 각각의 희석된 표준용액을 100 mL 씩 취하여 200 mL 비커에 옮긴다.

[주 12] 시안은 수산화소듐용액(0.1 M)을 사용하여 희석한다.

7.3.2 낮은 농도부터 높은 농도 순으로 시료의 7.2 분석방법에 따라 시험하여 농도와 측정전위 값과의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

다음 식을 사용하여 농도를 계산한다.

$$\text{이온농도 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 피크높이

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23th ed, Part 4500-Cl⁻, "CHLORIDE", APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23th ed, Part 4500-CN⁻, "CYANIDE", APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.3 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23th ed, Part 4500-F⁻, "FLUORIDE", APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.4 US EPA Method 325.1, "Chloride - Method 325.1", US EPA, (1996)

9.5 US EPA Method 9213, "Potentiometric determination of cyanide in aqueous samples and distillates with ion-selective electrode", US EPA, (1996)

9.6 US EPA Method 9214, "Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ion-selective electrode", US EPA, (1996)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	불소이온 0.1 mg/L, 시안 0.1 mg/L, 염소이온 5 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25\%$
검정곡선 검증	측정값의 $\pm 25\%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 이온선택전극의 종류와 감응막 조성(예)

전극의 종류	측 정 이 온	감 응 막 의 조 성
유리막 전극	Na ⁺ K ⁺ NH ₄ ⁺	산화알루미늄 첨가 유리
고체막 전극	F ⁻ Cl ⁻ CN ⁻ Pb ²⁺ Cd ²⁺ Cu ²⁺ NO ₃ ⁻ Cl ⁻ NH ₄ ⁺	LaF ₃ AgCl + 황화은, AgCl AgI + 황화은, 황화은, AgI PbS + 황화은 Cds + 황화은 CuS + 황화은 Ni- 베소페난트로닌 / NO ₃ ⁻ 디메틸디스테아릴 암모늄 / Cl ⁻ 노낙틴 / 모낙틴 / NH ₄ ⁺
격막형 전극	NH ₄ ⁺ NO ₂ ⁻ CN ⁻	pH 감응유리 pH 감응유리 황화은