

## 수소이온농도-연속자동측정방법

(pH-Continuous Monitoring Method)

2024

### 1.0 개요

#### 1.1 목적

이 시험기준은 물속의 수소이온농도 (pH)를 측정하는 방법으로, 기준전극과 비교전극으로 구성되어진 pH측정기를 사용하여 양전극간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 측정하는 방법이다. pH는 수소이온농도를 그 역수의 상용대수로서 나타낸 값으로 보통 기준전극과 비교전극으로 구성되어진 pH 미터를 사용하여 측정하는데 양전극간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$pH = \frac{F(E_X - E_S)}{2.303RT} \quad (\text{식 1})$$

여기서, pH: 시료의 수소이온 농도 측정값

F: 패러데이 (Faraday) 상수 ( $9.649 \times 10^4$  coulomb per mole)

$E_X$ : 시료에서의 기준전극과 비교전극간의 전위차 (mV)

$E_S$ : 표준용액에서의 기준전극과 비교전극간의 전위차 (mV)

R: 기체상수 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ )

T: 절대온도 (°K)

#### 1.2 적용범위

이 시험기준은 「물환경보전법」 시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 수소이온농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 수온이 0 °C ~ 40 °C인 하·폐수 및 하천수, 호소수 등의 수소이온농도 측정기로서 정량범위는 pH 0 ~ 14 또는 pH 0 ~

12로 하며 최소 눈금단위는 pH 0.1 이하로 한다.

### 1.3 간섭물질

수소이온농도 값은 온도에 영향을 받으며, 전극에 이물질이 달라붙어 있는 경우에는 수소이온 농도 전극의 반응이 느리거나 오차를 발생시킬 수 있다. 특히 pH 11 이상의 알칼리성이나 pH 5 이하의 불화물 시료에서는 오차가 적은 특수전극을 사용하는 것이 좋다. 기타 간섭물질은 연속적으로 측정하는 측정기의 원리 및 특성을 고려하여 제거할 수 있다.

## 2.0 용어정의

### 2.1 등가입력

유리전극 또는 안티몬전극과 비교전극 간에 발생하는 전위차와 동일한 전압을 말한다.

## 3.0 분석기기 및 기구

“내용 없음”

## 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.

### 4.2 표준용액

#### 4.2.1 수산염 표준용액(0.05 M, pH 1.68)

테트라옥살산포타슘 (potassium tetra oxalic acid,  $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 분자량 : 254.20, pH 측정용)을 건조용기에서 건조한 다음 12.71 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

#### 4.2.2 프탈산염 표준용액(0.05 M, pH 4.00)

프탈산수소포타슘 (potassium hydrogen phthalate,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ , 분자량 : 204.22, pH 측정용)을 가루로 하여 110 °C에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 10.12 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

#### 4.2.3 인산염 표준용액(0.025 M, pH 6.88)

인산이수소포타슘 (potassium dihydrogen phosphate,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 분자량 : 136.09, pH 측정용) 및 무수 인산일수소소듐 (disodium hydrogen phosphate,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 분자량 : 141.96, pH 측정용)을 가루로 하여 110 °C에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 인산이수소포타슘 3.387 g 및 무수 인산일수소소듐 3.533 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

#### 4.2.4 붕산염 표준용액(0.01 M, pH 9.22)

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

#### 4.2.5 탄산염 표준용액(0.025 M, pH 10.07)

건조용기(테시케이터)에서 항량이 될 때까지 건조한 탄산수소소듐 (sodium hydrogen carbonate,  $\text{NaHCO}_3$ , 분자량 : 84.01, pH 측정용) 2.092 g과 500 °C ~ 650 °C에서 항량이 될 때까지 건조한 무수탄산소듐 (sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 분자량 : 105.99, pH 측정용) 2.64 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

#### 4.2.6 수산화포타슘 표준용액(0.02 M, 25 °C 포화용액, pH 12.63)

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

4.2.7 조제한 수소이온 농도 표준용액은 경질유리병 또는 폴리에틸렌 (PE, polyethylene)병에 보관하며, 보통 산성 표준용액은 3개월, 염기성 표준용액은 산화칼슘 흡수관을 부착하여 1개월 이내에 사용한다.

4.2.8 pH 표준용액에 대한 각 온도에서의 pH 값을 부록 표 2에 표시 하였다. 표 2에 없는 온도의 pH 값은 표의 값에서 내삽법으로 구한다.

## 5.0 시료채취 및 관리

“내용 없음”

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 측정기의 전원을 켜고 시험 시작까지 30분 이상 예열한다. 전극은 정제수에 3회 이상 반복하여 씻는다. 이때에 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 건조상태에 있었던 유리전극은 미리 하루 밤 동안 pH 7 완충용액에 담가 놓은 후에 사용한다.

6.2 보정은 다음과 같은 순서로 2점에서 실시한다.

6.2.1 전극을 pH 7 표준용액에 담그고 표시된 값을 수소이온농도 표준용액의 값에 맞춘다.

6.2.2 전극을 pH 4 또는 10 표준용액에 담그고 표시된 값을 수소이온 농도 표준용액의 값에 맞춘다.

**6.2.3** 6.2.1 또는 6.2.2의 조작을 차례로 실행하여 수소이온 농도 표준용액의 값과 표시된 값의 차이가  $\pm 0.1$  이내가 될 때 까지 보정한다.

## **6.3 성능기준 및 성능시험방법**

### **6.3.1 성능기준**

**6.3.1.1** 수소이온농도 측정기는 환경기초시설과 사업장 등에서 배출되는 하·폐수 및 하천수, 호소수 등 공공수역에서 물의 수소이온농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.

**6.3.1.2** 측정기의 측정방식은 유리전극법, 안티몬전극법 또는 이와 동등 이상의 방법이어야 한다.

**6.3.1.3** 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 하며, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

**6.3.1.4** 측정기의 검출부는 용액 중에 전극을 담갔을 때 발생하는 신호를 안정하게 지시·기록부에 공급하는 부분으로 유리전극, 비교전극, 온도 보상체, 전극보호구 등으로 구성되어 있어야 한다.

**6.3.1.5** 측정기의 전극은 전극지지관, 전극막, 내부전극, 전해액 등으로 구성된 부분으로 전극지지관은 두께 1 mm 정도의 연질 유리관으로 그 끝부분에 두께 (0.2 ~ 0.4) mm 정도의 전극용 유리(특수유리)로 만들어진 전극막이 용착되어 있어야 한다. 전해액은 pH 7 부근으로 하며, 내부 전극으로는 내열성이 강한 염화은 전지 등으로 되어 있어야 한다.

**6.3.1.6** 지시기록부는 기기의 운전상태, 측정결과, 측정농도의 단위, 설정값 및 교정값을 확인할 수 있으며 기록할 수 있어야 한다.

**6.3.1.7** 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.3.1.8 측정기의 성능은 부록 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

### 6.3.2 성능 시험방법

#### 6.3.2.1 pH 7 변동 시험

동일조건에서 pH 7 표준용액에 전극을 담그고 5분 후 및 24시간 경과 후 측정값을 읽고 그 차를 다음 식에 따라 구한다. 다만, 정도검사시에는 5분 및 2시간 경과 후 측정한다.

$$\text{pH 변동시험} = 5\text{분 후 측정값} - 24\text{시간(정도검사:2시간) 후 측정값} \quad (\text{식 1})$$

#### 6.3.2.2 pH 4 (또는 10) 변동 시험

동일조건에서 pH 4 (또는 10) 표준용액에 전극을 담그고 5분 후 및 24시간 경과 후 측정값을 읽고 그 차를 식 1에 따라 구한다. 다만, 정도검사 시에는 5분 및 2시간 경과 후 측정한다.

#### 6.3.2.3 반복성 시험

동일조건에서 pH 7 표준용액과 pH 4 (또는 10) 표준용액을 10분 간격을 두고 3회 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

$n$ : 측정횟수

#### 6.3.2.4 응답시간 시험

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

#### 6.3.2.5 온도보상정도 시험

pH 4 및 10 표준용액에 전극을 담그고 온도를 10 °C ~ 30 °C 사이에서 5 °C 간격으로 pH를 측정하고, ES 04306.1d 수소이온농도 측정값과의 차를 구한다.

#### 6.3.2.6 전압변동 시험

pH 4 (또는 10) 표준용액에 전극을 담그고 지시값이 안정되는 것을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정될 때의 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정될 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은  $B - A$  또는  $C - A$  평균의 최대값을 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동율}(pH) = (B-A)\text{의 평균값과 } (C-A)\text{의 평균값 중 최대값} \quad (\text{식 } 3)$$

#### 6.3.2.7 내전압 시험

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부 상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1 000 V를 1분간 가하여 이상 유무를 조사한다.

#### 6.3.2.8 절연저항 시험

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C1301[절연저항계(발전기식)] 또는 KS C1301[절연저항계(전지식)]에 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 측정기의 동작정지 상태에서 한다.

### 6.3.2.9 등가입력 시험

측정기의 전극을 제거하고 그 자리에 pH 4 (또는 pH 10) 표준용액에 상당하는 등가입력을 가한 후 그 지시값을 3회 이상 구한다. 다만 등가입력은 측정기 제작사 설명서에 따르며 전압방식, 전류방식에 따라 해당 저항을 연결할 수 있다.

$$\text{등가입력}(pH) = (\text{등가입력량} - \text{측정값}) \text{의 최대값} \quad (\text{식 } 4)$$

### 6.3.2.10 상대정확도 시험

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 ( $C_i$ ) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ( $\bar{A}_i$ )과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\bar{A}_i - C_i|}{\bar{A}_i}}{n} \times 100 \quad (\text{식 } 5)$$

여기서,  $C_i$ : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\bar{A}_i$ : i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n: 현장별 시료의 수

### 6.3.2.11 시험가동시간 시험

측정기를 정상조건하에서 168시간(7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이 시험기간 중 부득이하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

## 7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

## 8.0 결과보고

**8.1** 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 연월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.

예) 041230-100-수소이온 농도 : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 수소이온 농도 측정결과

**8.2** 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

## 9.0 참고자료

**9.1** 한국산업표준 (KS), KS I 3001, “수질관련용어”, 산업표준심의회.

**9.2** 한국산업표준 (KS), KS I ISO 10523, “수질-pH 측정방법”, 산업표준심의회.

**9.3** ASTM D 1193-06, “Standard Specification for Reagent Water”, American Society for Testing and Materials, (2018)

**9.4** ASTM D 6569-23, “Standard Test Method for On-Line Measurement of pH”, American Society for Testing and Materials, (2023)

**9.5** JIS K 0802: 1986, “pH 자동계측기”, Japanese Standards Association, (1986)

## 10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

| 검 사 항 목        | 기 준                                    |
|----------------|----------------------------------------|
| 측정범위           | pH 0 ~ 14 또는 0 ~ 12, 최소눈금간격은 pH 0.1 이하 |
| 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           | 30초 이하                                 |
| 온도보상정도         | pH $\pm 0.1$ 이하                        |
| 전압변동시험         | pH $\pm 0.1$ 이하                        |
| 내전압            | 교류전압 1 000 V를 1분간 가해도 이상이 없을 것         |
| 절연저항           | 2 M $\Omega$ 이상                        |
| 상대정확도          | 주시험방법의 20 % 이하                         |
| 등가입력           | pH $\pm 0.1$ 이하                        |
| 시험가동시간         | 168시간 이상                               |

표 2. 온도별 표준용액의 pH 값

| 온 도  | 수산염<br>표준용액 | 프탈산염<br>표준용액 | 인산염<br>표준용액 | 붕산염<br>표준용액 | 탄산염<br>표준용액 | 수산화칼슘<br>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         |