

경도-EDTA 적정법

2024

(Hardness-EDTA Titrimetric Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물 중에 경도를 측정하는 방법으로서 시료에 암모니아 완충용액을 넣어 pH 10으로 조절한 다음 적정에 의해 소비된 EDTA 용액으로부터 탄산칼슘의 양으로 환산하여 경도(mg/L)를 구한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물의 경도 측정에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준은 높은 농도의 경도를 측정하는 데에도 적용할 수 있으나 과도한 적정용액의 사용을 피하기 위해 경도 100 mg/L 이하에서 사용하는 것이 좋다. 경도가 높은 물은 시료를 묽혀 사용한다.

1.2.3 이 시험기준은 금속류나 폴리인산염 (polyphosphate)의 농도가 표 2의 농도 이하일 때 사용할 수 있고 정량한계는 1 mg/L이다.

1.2.4 자동화된 적정장치를 사용할 수도 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 일부의 중금속은 종말점의 색 변화를 분명치 않게 하거나 EDTA의 정량적인 반응을 간섭할 수 있다. 표 2의 간섭물질의 한계농도 이내일 때에는 시안화칼륨용액이나 황화나트륨용액을 사용하여 제거한다.

1.3.2 중금속이나 폴리인산염 (polyphosphate)의 농도가 표 2의 농도보다 높을 때에는 EDTA 적정법을 사용할 수 없다.

1.3.3 콜로이드성 유기물질이 존재할 때 종말점을 간섭할 수 있다. 이 경우 완전 증발 건조시키고 전기로 (furnace)에서 550 ℃로 가열 분해 제거할 수 있다.

1.3.4 어느점에 가까운 온도에서 적정할 때에는 색깔이 느리게 변화할 수 있으며 뜨거운 물에서는 지시약의 분해가 발생할 수 있다.

1.3.5 높은 pH에서 종말점이 선명하나 너무 높은 pH에서는 탄산칼슘 (CaCO_3)으로 침전될 수 있다. 탄산칼슘으로 침전되는 것을 방지하기 위해서는 아래의 방법을 사용한다.

1.3.5.1 시료를 정제수로 묽혀 탄산칼슘의 농도를 낮춘다.

1.3.5.2 대략적인 경도를 구하여 경도의 약 90 % 정도까지 적정용액을 첨가한 후 완충용액으로 pH를 조절한다.

1.3.5.3 시료를 산성으로 조절한 후 2분 동안 교반하여 이산화탄소를 제거한 후 완충용액으로 pH를 조절한다.

2.0 용어정의

2.1 경도

경도 (hardness)란 먹는물 중에 존재하는 칼슘과 마그네슘의 농도를 탄산칼슘의 농도 (mg/L)로 나타낸 값이다.

2.2 낮은 경도 시료

연수기를 통과한 물 또는 경도가 5 mg/L 이하인 물 시료를 말하며 경도 측정을 위해 100 mL ~ 1 000 mL의 많은 양의 시료를 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 적정장치

일반의 적정 장치를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 시안화칼륨용액

시안화칼륨 (potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 간섭이온과 착화합물을 생성시켜 간섭이온을 제거하기 위해 사용한다. 이 화합물은 독성이 매우 강하므로 주의가 요구된다. 특히 용액이 산성에서는 휘발되므로 증기에 노출되지 않도록 특별히 주의해야 한다.

4.1.2 황화나트륨용액

황화나트륨·9수화물 (sodium sulfide nonahydrate, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 240.23) 5.0 g 또는 황화나트륨·5수화물 (sodium sulfide pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 168.15) 3.7 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 공기가 통하지 않게 마개를 닫아 공기 산화를 방지한다.

4.1.3 암모니아 완충용액

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl , 분자량 : 53.49) 67.5 g을 진한 암모니아수 (ammonia water, 28 %) 570 mL에 녹이고 정제수를 넣어 1 L로 한다. 완충용액 1 mL ~ 2 mL를 가하였을 때 시료의 pH가 (10.0 ± 0.1)로 유지되어야 한다.

4.1.4 EBT용액

에리오크롬블랙-T (eriochrome black T, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$, 분자량 : 461.39) 0.5 g과 염화하이드록시암모늄 (hydroxylamine hydrochloride, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 분자량 : 69.49) 4.5

g을 에탄올에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 염화마그네슘용액(0.01 M)

염화마그네슘 · 6수화물 (magnesium chloride hexahydrate, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 203.33) 2.10 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.6 염산용액(1 + 1)

염산과 정제수를 같은 양으로 혼합하여 조제한다.

4.1.7 메틸레드 용액

메틸레드 (methyl red, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, 분자량 : 269) 20 mg을 90 % 에탄올에 녹여 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 칼슘표준용액(0.01 M)

무수탄산칼슘 (calcium carbonate, CaCO_3 , 분자량 : 100.09) 1.000 g을 500 mL 비커에 넣고 CaCO_3 이 완전히 녹을 때까지 염산용액(1 + 1)을 가한다. 여기에 정제수 200 mL를 가한 후 몇 분간을 끓여주어 이산화탄소를 제거한다. 용액을 식힌 다음 메틸레드 지시약 몇 방울을 가한 후 색이 중간 오렌지색으로 변할 때까지 암모니아수 (ammonia water, 10 %) 또는 염산용액(1 + 1) 을 가한 후 1 L 부피플라스크로 옮겨 정제수로 표선까지 정확히 맞춘다.(이 용액 1 mL는 탄산칼슘으로서 1 mg을 함유하는 양에 상당한다)

[주 1] 칼슘표준용액은 방법검출한계 및 정량한계 측정 등 경도표준용액이 필요할 때 조제하여 사용한다.

4.2.2 EDTA용액(0.01 M)

4.2.2.1 에틸렌디아민테트라아세트산이나트륨 (EDTA, ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 372.26) 3.722 g을 정제수에 녹여 1 L로

한 후 갈색 병에 넣어 보존한다.(이 용액 1 mL는 탄산칼슘으로서 1 mg을 함유하는 양에 해당된다.)

4.2.2.2 농도결정

4.2.2.2.1 EDTA용액(0.01 M) 10.0 mL를 삼각플라스크에 넣고 정제수를 가하여 100 mL로 만든 다음 암모니아 완충용액 2 mL 및 EBT용액 3방울을 넣은 후 용액의 색이 옅은 붉은색이 될 때까지 염화마그네슘용액(0.01 M)을 가한다.

4.2.2.2.2 이에 소비된 염화마그네슘용액(0.01 M)의 mL수(a)를 구하여 다음 식에 따라 EDTA(0.01 M)의 농도계수(F)를 구한다.

$$F = \frac{a}{10} \quad (\text{식 1})$$

여기서, a : 소비된 염화마그네슘용액(0.01 M)의 mL 수
 F : 농도계수

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료는 유리병 또는 폴리에틸렌병에 채취한다.

5.2 시료를 질산으로 pH 2 이하가 되도록 조절하여 1 °C ~ 5 °C에서 보관한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법바탕시료의 측정

6.1.1 ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate sample)는 동일한 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20개 이하를 채취할 경우에는 1개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20개당 1개를 추가로 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 25 % 이하이어야 한다.

6.3 내부정도관리 주기 및 목표

6.3.1 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1회를 실시하도록 한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

먹는물 시료에서는 전처리가 필요하지 않는다.

7.2 시료측정

7.2.1 시료 100 mL(탄산칼슘이 10 mg 이하로 함유되도록 시료에 물을 넣어 100 mL로 한 것)를 삼각플라스크에 넣고, 시안화칼륨용액 수 방울, 염화마그네슘용액 1 mL 및 암모니아 완충용액 2 mL를 넣는다.

[주 2] 시안화칼륨용액 대신 황화나트륨용액을 사용할 수 있는데 사용하는 양은 1 mL이다.

7.2.2 EBT용액 수 방울을 지시약으로 하여 EDTA용액(0.01 M)으로 시료가 적자색으로부터 청색이 될 때까지 적정한다.

7.2.3 이 때 EDTA용액(0.01 M)의 소비량(mL)을 구한다.

7.2.4 시료를 적정하는 데 소요되는 시간은 완충용액을 첨가한 후 5분 이내가 바람직하다.

8.0 결과보고

8.1 계산

소비된 EDTA용액(0.01 M)의 부피(a)로부터 다음 식에 따라 시료의 탄산칼슘 양으로
서 경도(mg/L)를 구한다.

$$\text{경도(mg/L)} = (aF-1) \times \frac{1000}{\text{시료량(mL)}} \quad (\text{식 2})$$

여기서, a : 적정에 소비된 EDTA용액의 부피(mL)

F : 4.2.2.2에서 구한 EDTA용액(0.01 M)의 농도계수

경도는 0.1 mg/L까지 계산한다.

8.2 결과보고

행정사항과 관련된 항목별 시험결과의 표시는 ES 05003의 먹는물 수질기준의 표시한
계 및 결과표시에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 130.2, “Hardness, Total (Titrimetric, EDTA)”, EPA, (1982)

9.2 Standard Method, 2340, “Hardness”, (2017)

9.3 DIN Method 38409-H6, “Komplexometrische Bestimmung mit Titriplex
III-Lösung gegen Indikator-Puffertablette”, (1986)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	1 mg/L
현장이중시료	상대편차백분을 $\pm 25\%$ 이내

표 2. 경도물질을 간섭하는 중금속이나 폴리인산염(polyphosphate)의 최대 허용 농도 및 제거물질

간섭화합물	농도 (mg/L)	
	시아노화칼륨용액 ¹	황화나트륨용액 ¹
알루미늄(Aluminium)	20	20
바륨(Barium)	†	†
카드뮴	†	20
코발트	20	0.3
구리(동)	30	20
철	30	5
납	†	20
망간(Mn ²⁺)	†	1
니켈	20	0.3
스트론튬	†	†
아연	†	200
폴리인산염(polyphosphate)	-	10

¹ 간섭 제거물질, † : 경도에 포함, - : 사용안함