

수소이온농도-유리전극법
(pH-Electrometric Method)

2024

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수의 pH를 측정하는 방법으로 유리전극과 기준전극으로 구성된 pH 측정기를 사용하여 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수의 pH 측정에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준으로 pH를 0.1까지 측정한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리전극은 일반적으로 용액의 색도, 탁도, 콜로이드성 물질들, 산화 및 환원성물질들 그리고 염도에 의해 간섭을 받지 않는다.

1.3.2 pH 10 이상에서 나트륨에 의해 오차가 발생할 수 있는데 이는 “낮은 나트륨 오차 전극”을 사용하여 줄일 수 있다.

1.3.3 기름 층이나 작은 입자상이 전극을 피복하여 pH 측정을 방해할 수 있는데 이 피복물을 부드럽게 문질러 닦아내거나 세척제로 닦아낸 후 증류수로 세척하여 부드러운 천으로 제거하여 사용한다. 염산(1 + 9)용액을 사용하여 피복물을 제거할 수 있다.

1.3.4 pH는 온도변화에 따라 영향을 받는다. 대부분의 pH 측정기는 자동으로 온도를

보정하나 표 2에 따라 할 수도 있다.

2.0 용어정의

2.1 pH

pH는 보통 유리전극과 비교전극으로 된 pH 측정기를 사용하여 측정하는데 양전극간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 다음과 같은 식으로 정의된다.

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

여기서, pH_X : 시료의 pH 측정값

pH_S : 표준용액의 pH($-\log [H^+]$)

E_X : 시료에서의 유리전극과 비교전극간의 전위차(mV)

E_S : 표준용액에서의 유리전극과 비교전극간의 전위차(mV)

F : 패러데이(Faraday) 정수(9.649×10^4 C/mol)

R : 기체정수(8.314 J/K · mol)

T : 절대온도(K)

2.2 기준전극

은-염화은의 칼로멜 전극 등으로 구성된 전극으로 pH 측정기에서 측정 전위값의 기준이 된다.

2.3 유리전극(작용전극)

pH 측정기에 유리전극으로서 수소이온의 농도가 감지되는 전극이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 pH 측정기

3.1.1 pH 측정기의 구조

pH 측정기는 보통 유리전극 및 기준전극으로 된 검출부와 검출된 pH를 지시하는 지시부로 되어 있다. 지시부에는 비대칭 전위조절(영점조절) 기능 및 온도보정 기능이 있다. 온도보정 기능이 없는 경우는 온도보정용 감온부가 있다.

3.1.2 기준전극

은-염화은의 칼로멜 전극 등이 사용될 수 있다. 기준전극과 작용전극이 결합된 전극이 측정하기에 편리하다.

3.1.3 자석 교반기 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 피복된 자석 바를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 정제수를 15분 이상을 재증류하여 이산화탄소를 제거한 후에 산화칼슘(생석회) 흡수관을 부착하여 식힌 다음 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 조제한 pH 표준용액은 경질유리병 또는 폴리에틸렌병에 보관하며, 보통 산성표준용액은 3개월, 염기성표준용액은 산화칼슘(생석회) 흡수관을 부착하여 1개월 이내에 사용하며, 현재 국내외에 상품화되어 있는 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 수산염 표준용액(0.05 M)

테트라옥살산칼륨 (potassium tetraoxalate, $\text{KH}_3(\text{CO}_2)_4$, 분자량 : 218.16)을 가루로 하여 데시케이터(실리카겔 사용)에서 건조한 다음 10.91 g을 정확하게 달아 정제수를 넣어 정확히 1 L로 한다.

4.2.3 프탈산염 표준용액(0.05 M)

프탈산수소칼륨 (potassium biphthalate, $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$, 분자량 : 204.22)을 가루로 하여 110 °C에서 2시간 건조한 다음 10.21 g을 정확하게 달아 정제수를 넣어 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.4 인산염 표준용액(0.05 M)

인산이수소칼륨 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 , 분자량 : 136.09) 및 무수 인산일수소나트륨 (disodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4 , 분자량 : 141.96)을 가루로 하여 110 °C ~ 130 °C에서 2시간 건조한 다음 인산이수소칼륨 3.40 g 및 무수인산일수소나트륨 3.55 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.5 붕산염 표준용액(0.05 M)

붕산나트륨 (sodium borate, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 분자량 : 201.22)을 데시케이터(정제수로 적신 브롬화나트륨) 중에 넣어 건조시킨 다음 10.06 g을 정확하게 달아 정제수를 넣어 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.6 탄산염 표준용액(0.05 M)

데시케이터(실리카겔)에서 건조시킨 탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO_3 , 분자량 : 84.01) 2.10 g과 1,000 °C에서 1시간 건조한 무수탄산나트륨(pH 측정용) 2.65 g을 정확하게 달아 정제수를 넣어 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.7 수산화칼슘 표준용액(0.02 M, 25 °C 포화용액)

수산화칼슘 (calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 분자량 : 74.09)을 가루로 하여 1.48 g을 플라스크에 넣고 23 °C ~ 27 °C의 정제수 1 L를 넣어 잘 흔들어 섞어 충분히 포화시킨 다

음, 상층액을 여과하여 투명한 용액을 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료채취 시 현장 측정한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 정밀도

6.1.1 측정농도의 범위에 있는 동일한 시료를 5개 이상 동일하게 측정하여 측정값의 차이를 구한다.

6.1.2 측정값의 차이가 0.1 이내이어야 한다.

6.2 내부정도관리 주기 및 목표

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 유리전극은 사용하기 수 시간 전에 정제수에 담가 두어야 하고, pH 측정기는 전원을 켜 다음 5분 이상 경과한 후에 사용한다.

7.2 유리전극을 정제수로 잘 씻은 후 여과지로 남아있는 물을 조심하여 닦아낸다. 온도보정을 할 수 있는 경우 pH 표준용액의 온도와 같게 맞추고 유리전극을 시료의 pH 값에 가까운 표준용액에 담가 2분 지난 후 표준용액의 pH 값이 되도록 조절한다.

7.3 pH 측정기가 온도보정 기능이 없는 경우는 표 2에서 온도에 따른 표준용액의 pH 값을 읽어 조절한다. 두 pH 값을 조절할 경우에는 인산염 pH 표준용액과 시료의 pH 값에 가까운 pH 표준용액을 사용하여 조절한다.

7.4 유리전극을 정제수로 잘 씻고 남아있는 물을 여과지 등으로 조심하여 닦아낸 다음 시료에 담가 측정값을 읽는다. 이때 온도를 함께 측정한다. 측정값이 0.1 이하의 pH 차이를 보일 때까지 반복 측정한다.

7.5 시료는 유리전극이 충분히 잠기고 자석 교반기가 투명하게 보일 수 있을 정도로 사용한다. 만약 현장에서 pH를 측정할 경우에는 전극을 적절한 깊이에 직접 담가서 측정할 수도 있다.

7.6 유리탄산을 함유한 시료의 경우에는 유리탄산을 제거한 후 pH를 측정한다.

7.7 pH 측정기의 구조 및 조작법은 제조회사에 따라 다르다. pH 11 이상의 시료는 오차가 크므로 알칼리용액에서 오차가 적은 특수전극을 사용한다.

7.8 측정시료의 온도는 pH 표준용액의 온도와 동일해야 한다.

8.0 결과보고

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

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 150.1, 1978, pH (Electrometric)

9.2 Standard Methods 4500-H⁺, 2005, pH Value

9.3 DIN Method 38405-C5, Elektrometrische Bestimmung mittels Glaselektrodenmesskette

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정밀도	± 0.1 이내

표 2. 온도별 표준액의 pH 값

온도(℃)	수 산 염 표 준 액	프탈산염 표 준 액	인 산 염 표 준 액	붕 산 염 표 준 액	탄 산 염 표 준 액	수산화칼슘 표 준 액
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