

황산이온-EDTA 적정법
(Sulfate-EDTA Titrimetric Method)

2024

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물 및 샘플 중에 황산이온을 측정하는 방법으로, 존재하는 황산이온이 염화바륨과 반응하여 침전한 황산바륨을 EDTA로 적정하여 황산이온의 농도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물 및 샘플 중 황산이온의 측정에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 의한 황산이온의 정량한계는 2 mg/L이고 정량범위는 2 mg/L ~ 300 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 크롬 및 철과 같은 중금속은 황산염을 만들어 황산바륨으로 침전을 방해할 수 있다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 이온교환수지관

3.1.1 양이온교환수지 (amberite IR-120)를 약 10배량의 염산용액(5 M)에 담근다.

3.1.2 염소이온이 완전히 제거될 때까지 물로 씻는다.

3.1.3 이 수지를 옆의 유리컬럼에 주입하여 약 12 cm의 수지층을 만든다. 이 때 수지층의 위에는 항상 소량의 물 층이 남도록 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 염화마그네슘용액(0.01 M)

경도의 검사에 쓰는 염화마그네슘용액(0.01 M)과 같다.

4.1.2 염화바륨용액(0.01 M)

염화바륨 · 2수화물 (barium chloride dihydrate, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 244.27) 약 2 g 을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.3 암모니아 완충용액

경도의 검사에 쓰는 암모니아 완충용액과 같다.

4.1.4 EBT용액

경도의 검사에 쓰는 EBT용액과 같다.

4.1.5 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46)

4.2 표준용액

4.2.1 황산염 표준원액(1 000 mg/L)

105 ℃에서 건조한 황산칼륨 181.4 mg을 정확히 달아 정제수에 녹여 100 mL로 하거나 시판용 표준용액을 사용한다. 이 용액 1 mL에는 황산이온 1.0 mg을 함유한다.

4.2.2 황산염 표준용액(10.0 mg/L)

황산염 표준원액(1 000 mg/L) 5.0 mL를 500 mL 부피플라스크에 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다. 이 용액 1 mL는 황산이온 0.010 mg을 함유한다.

4.2.3 EDTA용액(0.01 M)

4.2.3.1 에틸렌디아민테트라아세트산이나트륨 · 2수화물 (ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 372)을 80 ℃에서 5시간 건조하고, 데시케이터에서 식힌 다음 0.372 g을 물에 녹여 100 mL로 한 후 갈색병에 넣어 보관한다. 이 용액 1 mL는 탄산칼슘으로서 1 mg을 함유하는 양에 상당한다.

4.2.3.2 농도결정

삼각플라스크에 황산염 표준용액(10.0 mg/L) 10.0 mL, 정제수 40 mL 및 염산용액(0.02 M) 5 mL를 넣고 끓이면서 염화바륨용액(0.01 M) 10.0 mL를 넣어 수 분간 끓이고 속히 식힌 다음 암모니아 완충용액 5 mL 및 EBT용액 3방울을 넣은 후 곧 EDTA용액(0.01 M)으로 적정하고, 종말점 부근에서 염화마그네슘용액(0.01 M) 2.0 mL를 넣은 후 계속 적정하여 이에 소비된 EDTA용액(0.01 M)의 mL(a)를 구하여 다음 식에 따라 EDTA(0.01 M)의 농도계수(f)를 구한다.

$$f = \frac{5}{(a - b) \times 0.96} \quad (\text{식 1})$$

여기서, a : 소비된 EDTA용액(0.01 M)의 부피(mL)

b : 정제수를 사용하여 위와 같은 방법으로 시험할 때 소비된

EDTA용액(0.01 M)의 부피(mL)
f : EDTA의 농도계수

5.0 시료채취 및 관리

5.1 미리 세척된 유리용기 또는 폴리에틸렌 용기에 시료를 채취한다.

5.2 유기물이 있을 때에 어떤 박테리아는 황산이온을 황이온으로 환원시킬 수 있다. 이를 방지하기 위해 1 °C ~ 5 °C에서 보관한다.

5.3 가능한 한 빨리 실험하며, 불가능할 경우 최대 28 일 이내에 실험해야 한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법바탕시료의 측정

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 정밀도 및 정확도

6.2.1 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision)의 측정은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 5배 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.2.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율로서 나타내고 그 값이 80 % ~ 120 % 이내이어야 한다.

6.2.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 산출하며 측정한 결과 20 % 이내이어야 한다.

6.3 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 20 % 이하이어야 한다.

6.4 내부정도관리 주기 및 목표

6.4.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼 교체 시와 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.4.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료를 취하여 1분에 5 mL의 속도로 이온교환수지층을 통과시켜 처음 유출액 20 mL는 버리고 그 후의 유출액 50 mL ~ 100 mL를 취하여 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 시료 50 mL를 삼각플라스크에 넣고 염산(10 %) 1방울 ~ 2방울을 넣은 다음 끓이면서 염화바륨용액(0.01 M) 10.0 mL를 넣어 수 초간 끓인 후 식히고 암모니아완충 용액 5 mL 및 EBT용액 3방울을 넣어 곧 EDTA용액(0.01 M)으로 적정한다.

7.2.2 종말점 가까이서(용액의 색이 적자색에서 청색으로 변할 때) 염화마그네슘용액 (0.01 M)을 정확히 2.0 mL 넣고 다시 용액의 색이 청색으로 변할 때 까지 적정한다.

7.2.3 이에 소비된 EDTA용액(0.01 M)의 mL(c)를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

소비된 EDTA용액(0.01 M)의 양(mL)을 구하여 다음 식에 따라 시료에 함유된 황산 이온의 양(mg/L)을 계산한다.

$$\text{황산이온}(mg/L) = 0.96 \times (c - b) \times f \times \frac{1000}{50} \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, b : 정제수를 사용하여 시료와 같은 방법으로 시험할 때 소비된

EDTA용액(0.01 M)의 부피(mL)

c : 소비된 EDTA용액(0.01 M)의 부피(mL)

f : EDTA용액(0.01 M)의 농도계수

8.2 결과보고

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

9.0 참고자료

9.1 Standard Method 4500-SO₄²⁻, 2005, Sulfate.

10.0 부록

표 1. 황산이온의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	2 mg/L
정밀도	상대표준편차 $\pm 20\%$ 이내
정확도	80 % ~ 120 %
현장이중시료	상대편차백분율 $\pm 20\%$ 이내