

SOP 6a

해수의 pH 측정- 유리/기준 전극법

1. 대상 및 적용 분야

이 분석 절차는 해수 pH를 전위차 측정법으로 총수소이온농도 척도(total hydrogen ion concentration pH scale)로 재는 방법을 서술한다. 총수소이온 농도, $[H^+]$ 는 해수 1 kg 에 들어있는 몰수로 표현된다.

2. 정의

해수의 총수소이온농도는 황산염의 기여를 포함하며 다음과 같이 정의된다.

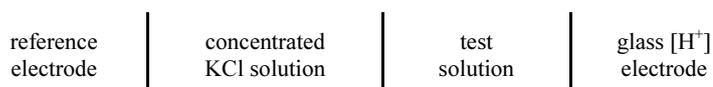
$$\begin{aligned} [H^+] &= [H^+]_F (1 + S_T / K_S) \\ &\approx [H^+]_F + [HSO_4^-] \end{aligned} \quad (1)$$

$[H^+]_F$ 는 해수에서 수소이온의 자유농도(free concentration)이고, S_T 는 총 황산염농도 ($[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$)이며 K_S 는 $[HSO_4^-]$ 의 산 해리상수이다. 따라서 pH는 상용로그를 취한 수소이온농도의 음수로 정의된다.

$$pH = -\log_{10} \left(\frac{[H^+]}{\text{mol kg-soln}^{-1}} \right) \quad (2)$$

3. 원리

pH 값은 아는(정의된) pH의 표준 완충용액(S)과 해수시료(X)에서 셀 기전력(e.m.f.; E)의 순차적인 측정을 통해 실험적으로 측정된다.



쓰이는 pH는 다음 식으로 정의된다.

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E_s - E_x}{RT \ln 10 / F} \quad (3)$$

liquid junction의 잔여 오차는 표준 완충용액 성분을 해수시료에 맞춤으로 즉, 인공해수로 완충용액을 만듦으로써 최소화된다.

pH(S)값은 인공해수로 만든 다양한 표준 완충용액에 부여된다. 이들은 liquid junction이 없는 셀을 써서 실험실에서 조심스런 측정을 바탕으로 매긴다.

4. 기구

4.1 pH 셀

복합 유리/기준 전극(combination glass/reference electrode)은 일반적으로 사용하기에 가장 편리한 셀이다. 그러나 측정 품질은 분리된 유리와 기준전극을 써서 개선될 수도 있다.

4.2 고입력 임피던스 전압계

유리/기준 전극 셀의 e.m.f.는 pH측정기 또는 고입력임피던스($>10^{13} \Omega$)를 가진 전압계로 측정된다. 만일 $\pm 0.1\text{mV}$ 감도를 가진 pH측정기가 e.m.f. 측정에 사용된다면, pH측정 감도는 ± 0.002 pH 단위다. 고입력임피던스를 가진 5½ 자릿수 디지털전압계¹사용은 $\pm 0.001\text{pH}$ 단위 이상으로 감도가 개선된다. (측정 정확도는 사용된 검정 완충용액에 매겨진 pH(S)의 신뢰도에 좌우된다.)

4.3 폐쇄형 측정 용기

신뢰할 만한 pH 결과를 얻기 위해 대기와 CO₂ 교환되지 않은 시료에서 pH 측정이 필요하다.

¹ 고입력임피던스조절증폭기(high input impedance operational amplifier) (즉, FET electrometer amplifier)를 근간으로 하는 외부회로를 전압팔로어(voltage follower (unity gain amplifier))로서 이 목적으로 쓰일 수 있다.

4.4 온도계 (정확도 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$)

측정하는 동안 온도는 0.1°C 이내로 알려지거나 그 이내로 변동하게 조절되어야 한다.

5. 시약

5.1 인공해수

- 시약급 NaCl (110°C 오븐에서 건조)
- 시약급 Na₂SO₄ (110°C 오븐에서 건조)
- 시약급 KCl (110°C 오븐에서 건조)
- 시약급 MgCl₂ 검정 용액²
- 시약급 CaCl₂ 검정 용액²
- 탈이온수

5.2 완충 물질

- 시약급 염산을 재증류하여 준비한 염산의 검정 용액. 이것의 농도는 0.1% 이내로 알려져야 한다³.
- 사용 전에 분쇄하고 P₂O₅가 담긴 실온의 건조용기에서 건조된 2-amino-2-hydroxymethyl-1, 3-propanediol (“TRIS”).
- 사용 전에 benzene-petroleum ether mixture에서 재결정되고, 분쇄되고 P₂O₅가 담긴 실온의 건조용기에서 건조된 2-aminopyridine.

6. 시료 채취

분석될 시료는 SOP 1에 자세히 설명된 절차에 따라 채집하고, 독을 주입하고, 보관하는 것이 중요하다. 시료를 채취하는 동안과 이후의 조작에서 대기와의 CO₂ 교환을 피하는 주의가 필요하다.

² MgCl₂ 과 CaCl₂ 용액은 원액의 밀도를 측정하거나, 검정된 질산용액으로 적정하거나(예, 지시자로 K₂CrO₄ 사용) 또는 염화물의 침전 무게로 분석될 수 있다.

³ 염산용액은 전기량 적정이나, 표준 염 (e.g., TRIS-NIST 723)으로 주의 깊게 적정하거나 염화물의 침전 무게로 정확하게 분석된다.

7. 분석 절차

7.1 인공해수에 만든 완충용액의 준비

염분 35인 인공해수에 만든 TRIS/HCl 완충용액과 2-aminopyridine/HCl 완충용액의 성분은 표 4-6에 있다. 이 방법은 인공해수 (5장 표 5-4 참조)를 기본으로 하되 NaCl 0.04 mol/kg-H₂O이 염산으로 대체되어 결국은 필요한 염을 총 0.08 mol/kg-H₂O 포함한다. 이 완충용액을 정확하게 준비하는 가장 쉬운 방법은 먼저 염산을 정확하게 정량하고 그 다음에 염산 양에 정확히 들어맞게 다른 성분 양을 정량하는 것이다. 이 같은 완충용액은 거의 가득 채우고 밀봉한 용기에서 수 주 동안 보관할 수 있다.

표 4-6 pH 측정용 염분 35인 인공해수내의 완충용액의 성분 (물 1000g내의 무게로 표시).

성분	몰수	무게(g) ^a
NaCl	0.38762 ^b	22.6446
KCl	0.01058	0.7884
MgCl ₂	0.05474	—
CaCl ₂	0.01075	—
Na ₂ SO ₄	0.02927	4.1563
HCl	0.04000	—
<i>다음 중 한가지:</i>		
2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (TRIS)	0.08000	9.6837
2-aminopyridine	0.08000	7.5231
<i>용액 내에 포함된 총 무게:</i>		
2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (TRIS)	—	1044.09
2-aminopyridine	—	1041.93

^a 평균해수면상 대기중의 무게 (즉, 질량으로 환산되지 않음). 만일 무게가 주어지지 않았다면, 각 성분은 보정된 용액의 양에 대한 적절한 양을 첨가한다.

^b $m(\text{NaCl}) = 0.42762 - 0.04 \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$, 즉, HCl을 NaCl로 치환.

염분이 35⁴와 다른 완충용액을 위한 성분 계산은 새 염분 S에 맞는 기본 인공해수—염이나 염산을 포함하지 않고 NaCl만큼은 전부 가진—의 성분을 먼저 계산한다.

$$m_s = m_{35} \times \frac{25.5695S}{1000 - 1.0019S} \quad (4)$$

그 다음에 $m(\text{NaCl})$ 을 0.04 mol/kg-H₂O 만큼 줄이고 염을 0.08 mol/kg-H₂O 첨가한다.

7.2 pH 셀 응답 신호 확인⁵

pH 셀(유리전극/기준전극 쌍)이 pH 측정에 사용되기 전에, 이것이 바르게 작동하는지 즉, 이상적인 Nernst 반응을 하는지 확인되어야 한다.

두 완충용액(TRIS와 2-aminopyridine)을 아는 온도(예를 들어, 25°C)로 맞춘다. 각 완충용액에서 pH셀의 e.m.f.를 측정하고 기록한다. e.m.f.의 차이는 pH셀의 반응을 검토하는데 사용된다(8.1절 참조). 만일 반응이 이론적(실험의 불확실성 이내)이지 않으면 그 전극은 사용하지 않는다. 잘 작동하는 pH셀에서 얻어진 e.m.f. 값은 시간에 대해 안정적이어야 한다 ($\text{drift} < 0.05 \text{ mV min}^{-1}$)⁶.

7.3 pH 측정

TRIS 완충용액과 측정될 해수를 아는 온도(예컨대, 25°C)로 맞춘다. pH셀의 e.m.f.는 먼저 TRIS 완충용액(E_s)에서 측정되고 다음에 해수시료(E_x)에서 측정된다. CO₂의 손실이나 증가를 억제하기 위해 해수시료가 대기에 노출되는 것을 최소화되도록 주의를 기울여야 한다.

⁴ 대부분의 해양 측정(즉, 염분 범위 33-37)에 대해 염분 35 완충용액을 사용함으로써 발생하는 오차의 크기는 아마도 0.005 pH 보다 적을 것이다. 이 오차에 대한 심층 토의는 Whitfield et al. (1985)와 Butler et al. (1985)를 참조.

⁵ 몇 연구자들은 전극 쌍이 이론적인 반응(RT/F)을 하는지 확인하기 위해 염산으로 염화나트륨을 적정(SOP 3 참조)하여 얻어진 적정곡선을 사용한다. 그러나, 이 방식에서 실험결과를 적합하여 구한 기울기 값과 E° 값은 상호 연관되어 있기 때문에 특별히 신뢰할만하지 않다. 여기서 행한 것처럼 적절한 완충용액으로 사용한 전극 쌍의 반응을 검증하는 것이 더 낫다.

⁶ 이것은 drift의 수용 가능한 수준의 상한이다. 이상적인 수준은 한자리 낮은 값, 즉, $< 0.3 \text{ mV h}^{-1}$ 이다.

8. 결과의 계산과 제시

8.1 pH 셀 응답신호 계산

이 분석 절차에서 사용이 추천된 두 완충용액의 정의된 pH 값은

2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (TRIS)

$$\begin{aligned} \text{pH}(S) = & (11911.08 - 18.2499S - 0.039336S^2) \frac{1}{T/K} \\ & - 366.27059 + 0.53993607S + 0.00016329S^2 \\ & + (64.52243 - 0.084041S) \ln(T/K) - 0.11149858(T/K) \end{aligned} \quad (5)$$

2-aminopyridine (AMP)

$$\begin{aligned} \text{pH}(S) = & (111.35 + 5.44875S) \frac{1}{T/K} + 41.6775 - 0.015683S \\ & - 6.20815 \ln(T/K) - \log_{10}(1 - 0.00106S) \end{aligned} \quad (6)$$

그러면 전극의 반응, s 는 다음과 같이 계산된다.

$$s = \frac{E_{\text{AMP}} - E_{\text{TRIS}}}{\text{pH}(S)_{\text{TRIS}} - \text{pH}(S)_{\text{AMP}}} \quad (7)$$

그리고 이상적인 Nernst 값: $RT \ln 10 / F$ 와 비교한다. 만일 이것이 0.3%보다 더 차이가 나면 pH셀은 교체되어야 한다.

8.2 pH 계산

pH 값은 다음 식으로 계산된다.

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E_s - E_x}{RT \ln 10 / F} \quad (8)$$

여기서 $\text{pH}(S)$, TRIS 완충용액의 pH (표 1)는 총수소이온농도 척도로 식(5)로 주어진다.

8.3 계산 예시

입력 자료

$$\begin{aligned} t &= 25^\circ\text{C} \text{ (i.e., } T = 298.15 \text{ K)} \\ S &= 35 \\ E_{\text{TRIS}} &= -0.0724 \text{ V} \\ E_{\text{AMP}} &= 0.0049 \text{ V} \\ E_x &= -0.0670 \text{ V} \end{aligned}$$

따라서,

$$\begin{aligned} \text{pH(S)}_{\text{TRIS}} &= 8.0936 \\ \text{pH(S)}_{\text{AMP}} &= 6.7866 \\ RT \ln 10/F &= 0.05916 \text{ V/pH unit} \end{aligned}$$

따라서,

$$s = \frac{0.0049 - (-0.0724)}{8.0936 - 6.7866} = 0.05914 \text{ V / pH unit}$$

그리고, 식(8)을 이용해서,

$$\text{pH(X)} = 8.0936 + \frac{-0.0724 - (-0.0670)}{0.05916} = 8.0023$$

9. 정도 보증

9.1 분석의 정도 관리에 대한 일반원리는 3장 참조.

9.2 분석 정도 관리를 위한 특별 적용

9.2.1 pH 셀의 정상 작동 여부

측정된 전극 반응 s 는 정기적으로 이상적인 Nernst 거동과 비교해야 한다 (7.2절 참조). 만일 값이 이론적인 값에서 0.3% 이상이면, 유리전극 표면 침착물을 깨끗이 닦고 다시 측정한다. 만일 차이가 지속되면 전극은 교체되어야 한다.

일정 온도(예, 25°C)에서 측정될 때 TRIS 완충용액에서 E_s 값은 수 mV 이내에서 안정적이어야 한다. E_s 의 갑작스런 변화는 잠재적인 문제를 암시한다. 비슷하게 항온 완충용액에 담겨진 잘 작동하는 pH 셀의 e.m.f.는 안정적이어야 한다 (drift < 0.05 mV min⁻¹).

9.2.2 정밀도

주의를 기울이면 0.003 pH 단위(1 SD) 정밀도 확보가 가능하다. 중복 분석의 결과를 범위 관리도(SOP 22)에 그려 넣는다.

9.2.3 치우침 (Bias)

전위차법 pH 측정의 치우침(bias)은 완충용액에 대한 주의를 기울인 정도에 비례한다. 특히 TRIS와 염산의 비율과 원래 주어진 pH(S)값의 정확도에 좌우된다. 후자 값은 0.004 pH 단위 이내에 오류를 가지고 추정된다.

10. 참고 문헌

- Bates, R.G. and Erickson, W.P. 1986. Thermodynamics of the dissociation of 2-aminopyridinium ion in synthetic seawater and a standard for pH in marine systems. *J. Soltn. Chem.* **15**: 891–901.
- Butler, R.A., Covington, A.K. and Whitfield, M. 1985. The determination of pH in estuarine waters. II: Practical considerations. *Oceanol. Acta* **8**: 433–439.
- DelValls, T.A. and Dickson, A.G. 1998. The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ('tris') in synthetic sea water. *Deep-Sea Res.* **45**: 1541–1554.
- Dickson, A.G. 1993. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Res.* **40**: 107–118.
- Dickson, A.G. 1993. The measurement of sea water pH. *Mar. Chem.* **44**: 131–142.
- Millero, F.J., Zhang, J.-Z., Fiol, S., Sotolongo, S., Roy, R.N., Lee, K. and Mane, S. 1993. The use of buffers to measure the pH of sea water. *Mar. Chem.* **44**: 143–152.
- Nemzer, B.V. and Dickson, A.G. 2004. The stability and reproducibility of Tris buffers in synthetic seawater. *Mar. Chem.* **96**: 237–242.
- Ramette, R.W., Culberson, C.H. and Bates, R.G. 1977. Acid-base properties of tris(hydroxymethyl)aminomethane (tris) buffers in seawater from 5 to 40°C. *Anal. Chem.* **49**: 867–870.
- Whitfield, M., Butler, R.A. and Covington, A.K. 1985. The determination of pH in estuarine waters. I. Definition of pH scales and the selection of buffers. *Oceanol. Acta* **8**: 423–432.