

28. pH측정법

pH는 유리전극으로 된 pH 측정기를 써서 측정한다.

pH는 기본적으로는 용액중의 수소이온활량(活量)을 나타내는 값이며 다음의 계산식으로 정하고 있다. 이 값은 묽은용액에서는 검체중의 수소이온농도를 그 역수의 상용대수로 나타낸 값과 비교적 잘 일치한다.

$$\text{pH} = \text{pH}_s + \frac{E - E_s}{2.3026 RT/F}$$

pH_s : pH표준액의 pH값

E : 검액중에서 유리전극과 참조전극을 조합시킨 전지의 기전력(볼트)로서 전지의 구성은 다음과 같이 나타낸다.

유리전극 | 검액 || 참조전극

E_s : pH표준액중에서 유리전극과 참조전극을 조합시킨 전지의 기전력(볼트)로서 전지의 구성은 다음과 같이 나타낸다.

유리전극 | pH표준액 || 참조전극

R : 기체정수

T : 절대온도

F : 패라데이정수

각 온도에서의 $2.3026 RT/F$ 의 값(볼트)은 다음 표와 같다.

액체의 온도	2.3026RT/F	액체의 온도	2.3026RT/F
5℃	0.05519	35℃	0.06114
10℃	0.05618	40℃	0.06213
15℃	0.05717	45℃	0.06313
20℃	0.05817	50℃	0.06412
25℃	0.05916	55℃	0.06511
30℃	0.06015	60℃	0.06610

pH표준액 pH표준액은 pH의 기준으로 쓴다. pH표준액의 조제에 쓰는 물은 정제수를 증류하여 유액을 15분 이상 끓여서 이산화탄소를 날려 보내고 이산화탄소흡수관(소오다석회)을 달고 식힌다. pH표준액은 경질유리병 또는 폴리에틸렌병에 보관한다. 장기간의 보관에 의해 pH가 변화될 수가 있으므로 보통 산성의 pH표준액은 3개월 이내에 쓰고 염기성의 표준액은 이산화탄소흡수관(소오다석회)을 달아 보관하여 1개월 이내에 쓴다.

1) 수산염pH표준액 : pH측정용 테트라수산칼륨을 가루로 하고 데시케이타(실리카겔)에서 건조시킨 다음 그 12.71g(0.05 그램분자량)을 정밀히 달아 물을 넣어 녹여 정확하게 1L로 한다.

2) 프탈산염pH표준액 : pH측정용 프탈산수소칼륨을 가루로 하고 110℃에서 항량이 될 때까지 건조하고 그 10.21g(0.05 그램분자량)을 정밀히 달아 물을 넣어 녹여 정확하게 1L로 한다.

3) 인산염pH표준액 : pH측정용 인산이수소칼륨 및 pH측정용 무수인산일수소나트륨을 가루로 하고 110℃에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 인산이수소칼륨 3.40g(0.025 그램분자량) 및 인산일수소나트륨 3.55g(0.025 그램분자량)을 정밀히 달아 물을 넣어 녹여 정확하게 1L로 한다.

4) 붕산염pH표준액 : pH측정용 붕산나트륨을 데시케이타(물로 적신 브롬화나트륨) 중에 방치하여 항량으로 한 다음 그 3.81g(0.01 그람분자량)을 정밀히 달아 물에 녹여 정확하게 1L로 한다.

5) 탄산염pH표준액 : pH측정용 탄산수소나트륨을 데시케이타(실리카 겔)에서 항량이 될 때까지 건조하고 그 2.10g(0.025 그람분자량) 및 pH측정용 탄산나트륨을 300~500℃에서 항량이 될 때까지 건조하고 그 2.65g(0.025 그람분자량)을 정밀히 달아 물에 녹여 정확하게 1L로 한다.

6) 수산화칼슘pH표준액 : pH측정용 수산화칼슘을 가루로 하고 그 5g을 플라스크에 넣고 물 1L를 넣어 잘 흔들어 섞고 23~27℃로 하고 충분히 포화시킨 다음 그 온도에서 상징액을 여과하여 맑은 여액(약 0.02M)을 쓴다.

이들 pH표준액의 각 온도에서의 pH 값을 다음 표에 나타낸다. 이 표에 없는 온도의 pH값은 표의 값에서 내삽법(內插法)으로 구한다.

pH측정기의 구조 pH측정기는 보통 유리전극 및 참조전극으로 된 검출부와 검출된 기전력에 해당하는 pH를 지시하는 지시부로 되어 있다. 지시부에는 비대칭전위조정용 및 온도보상용 꼭지가 있고 또한 감도조정용 꼭지가 있는 것도 있다.

pH측정기는 다음의 조작법에 따라 임의의 한 종류의 pH표준액의 pH를 매 회 검출부를 물로 잘 씻은 다음 5회 되풀이 하여 측정할 때 그 재현성이 ± 0.05 이내 것을 쓴다.

pH표준액의 pH값

온 도	수산염 pH표준액	프탈산염 pH표준액	인산염 pH표준액	붕산염 pH표준액	탄산염 pH표준액	수산화칼슘 pH표준액
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

조 작 법 유리전극은 미리 물에 수 시간 이상 담그어 둔다. pH측정기는 전원을 넣어 5분 이상 된 후에 쓴다. 검출부를 물로 잘 씻고 부착한 물은 여과지 등으로 가볍게 닦아 낸다. 한 점에서 조정을 하는 경우에는 온도보상용꼭지를 pH표준액의 온도와 일치시켜 검출부를 검액이 pH값에 가까운 pH표준액 중에 담그고 2분 이상 지난 다음 pH측정기의 지시가 그 온도에서의 pH표준액의 pH값이 되도록 비대칭전위조정용꼭지를 조정한다. 두 점에서 조정을 할 경우에는 먼저 온도보상용꼭지를 액온에 일치시키고 보통 인산염 pH표준액에 담그고 비대칭전위조정용꼭지를 써서 pH값을 일치시키고 다음에 검액의 pH값에 가까운 pH표준액에 담그고 감도조절용꼭지 또는 표준액의 온도에 관계없이 온도보상용꼭지를 써서 앞의 조작과 같이 조작한다. 이상의 조정이 끝나면 검출부를 물로 잘 씻고 부착한 물을 여과지 등으로 가볍게 닦아낸 다음

검액에 담그어 측정값을 읽는다.

(※ 주 의 : pH측정기의 구조 및 조작법의 상세한 것은 각각의 pH측정기에 따라 다르다.

pH 11 이상의 알칼리금속이온을 함유하는 액은 오차가 커서 알칼리오차가 적은 전극을 쓰고 필요한 보정을 한다. 검액의 온도는 pH표준액의 온도와 동일한 것이 좋다.)