

SOP 3a

해수의 총알칼리도 측정 - 폐쇄형 용기 적정법

1. 대상 및 적용 분야

이 SOP는 해수 총알칼리도 측정을 위해 폐쇄형 용기 (closed-cell)를 이용한 자동화된 전위차 적정(potentiometric titration) 절차에 대해 기술한다. 분석결과는 해수 1 kg중의 몰수로 표현된다. 이 방법은 해수 중에서 일반적인 총알칼리도 범위 (2000–2500 $\mu\text{mol kg}^{-1}$)의 분석에 알맞고 흑해에서 관측되는 것처럼 더 높은 농도 (3200–4600 $\mu\text{mol kg}^{-1}$)에도 쉽게 적용이 가능하다.

2. 정의

해수 시료의 총알칼리도는 1 kg의 시료 내의 양자 공여체(proton donor; $K > 10^{-4.5}$ 인 산)를 초과하는 과량의 양자 수용체(proton acceptor) (이온 강도 0과 25°C에서의 해리 상수(dissociation constant) $K \leq 10^{-4.5}$ 인 약산으로부터 형성된 염기)와 같은 양의 수소 이온의 몰수로 정의 된다.

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots \\ - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \quad (1)$$

괄호는 용액 내의 각 성분의 총 농도(total concentration)를 나타내며, $[\text{H}^+]_F$ 는 수소이온의 자유 농도(free concentration)이고 (2장 참조), 생략 부호는 정의되지 않았거나 혹은 무시할 만큼 적은 양으로 존재하는 그 외 부수적인 산과 염기를 뜻한다. NH_3 와 HS^- 의 농도는 일반적으로 대양에서는 무시할 수 있을 정도로 작지만 무산소 환경에서는 중요할 수 있다.

3. 원리

아는 양의 해수를 염산용액으로 적정하게 될 폐쇄형 용기에 담는다. 염산은 해수의 이온 강도와 비슷하도록 염화나트륨을 매질로 제조하여 적정이 진행되는 동안 활동도 계수가 거의 일정하게 유지되게 한다. 폐쇄형 용기 사용으로 적정하는 동안 희석은 되지만 총용존무기탄소는 일정하게 유지된다고 가정하고 이후 자료를 평가하게 된다.

적정 과정의 진행 상황은 유리 전극/기준 pH 전극으로 모니터된다. 총알칼리도는 적정용액의 부피와 e.m.f. 자료에 대해 비선형 적합 (non-linear curve fitting)에 기초한 최소 제곱법(부록 1 참조) 또는 수정된 Gran법¹으로 계산된다. 총알칼리도와 총용존무기탄소 모두 다 이와 같은 적정 자료로부터 계산된다; 그러나 SOP 2에 상세하게 설명된 보다 직접적인 추출/전기량(coulometric) 법이 총용존무기탄소²를 더 정확하게 측정한다.

4. 기구

4.1 적정용기

폐쇄형이고 항온으로 유지되며 내부 용량이 약 100 cm³ 내외의 적정 용기(Lucite[®] 재질로 만든 외부 물겍벽(water jacket)이 있는 용기—그림 4-3 참조)가 적합하다. 적정용기의 크기, 피스톤 뷰렛의 크기, 그리고 사용되는 산의 세기 사이에 최적 관계식이 존재한다.

$$\frac{V(\text{burette})}{V(\text{cell})} \times C(\text{HCl}) = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2)$$

이 식은 총알칼리도 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ 인 용액이 최종적으로 pH 3, 즉, $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이 될 때까지 산으로 채워진 뷰렛으로 적정 될 것이란 가정에 기초한다.

¹ 수정된 Gran 법의 더 상세한 사항은 Hansson and Jagner (1973) 또는 Bradshaw et al. (1981)을 보시오.

² 통상적으로 전위차 적정은 인산염 같은 산-염기들을 빠뜨리거나(Bradshaw et al. (1981) 참조) 또는 사용된 전극쌍의 실제 Nernst 계수가 이론값 보다 낮기(Millero et al. (1993) 참조) 때문에 C_T 를 과소평가하게 된다.

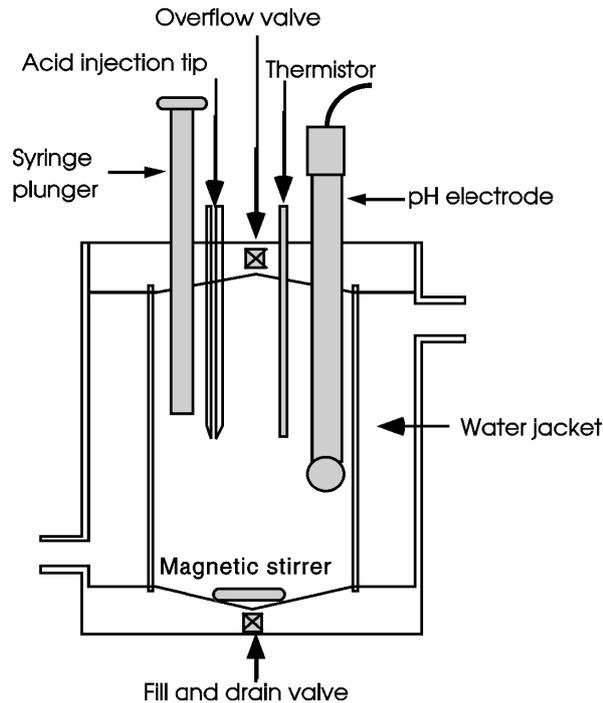


그림 4-3 알칼리도 측정을 위한 폐쇄형 적정 용기.

이 용기는 복합 유리/기준 pH 전극³, 온도계, 뷰렛에서 산을 공급하는 가는 관 그리고 산이 첨가될 때 자유롭게 움직여서 용기의 부피에 맞추어 상부에 빈 공간이 없이 적정되게 하는 밀대(plunger)를 포함한다. (따라서 밀대 크기는 사용되는 뷰렛의 크기와 맞아야 한다.) 적정하는 동안에는 자석 교반막대가 용액을 섞어준다. 이 용기의 내부 부피, V_0 를 정확하게 아는 것이 필요하다 (밀대가 충분히 눌려진 상태에서). V_0 는 SOP 13에 서술된 방법으로 측정되는 것이 이상적이다. 그러나 이것이 어려우면 8.5절에 서술된 대체 보정 절차를 쓸 수 있다.

4.2 pH 측정기

pH 측정기 또는 적어도 0.1 mV까지 읽을 수 있는 고입력임피던스디지털전압계(high input impedance digital voltmeter)⁴는 pH 전극과 그리고 적정을 제어하는 컴퓨터와 연결된다.

³ 종종 유리 전극/기준 전극이 각기 분리된 전극을 쓰면 기전력(e.m.f.) 측정값이 더욱 안정되기도 한다.

⁴ 고입력임피던스 연산 증폭기 (예, FET 전위 증폭기)를 전압팔로어(voltage follower, 예, gain 이 1 인 증폭기)로 구성된 외부회로로 사용 가능하다.

4.3 피스톤 뷰렛

보정(별첨 2 참조)을 마친 모터로 구동되는 0.001 cm³ 단위까지 분주가 가능한 피스톤 뷰렛은 적정을 제어하는 컴퓨터와 연결된다. 뷰렛 크기는 용기 크기와 사용되는 산의 농도에 잘 맞아야 한다; 4.1절 식(2) 참조.

4.4 항온조

항온조는 적정용기를 지정된 온도의 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 이내에서 유지시킬 수 있어야 한다. 그래야 적정하는 동안에 pH cell의 E° 와 Nernst 계수가 크게 변하지 않도록 한다.

5. 시약

- 시약급의 염산
- 시약급의 염화나트륨
- 일차표준물질 등급의 탄산나트륨, 280°C에서 2시간 이상 건조하고 건조기 안에서 밤새 식힌 것⁵
- 탈이온수

6. 시료채취

시료는 SOP 1에 서술된 절차에 따라 채취되고, 독이 첨가되고 보관되어야 한다.

7. 분석 절차

7.1 용액의 준비

적정액—해수와 유사한 총이온세기(0.7 mol kg⁻¹)에 맞게 충분한 염화나트륨을 포함한 염산용액. (염산 농도는 뷰렛과 적정용기의 크기에 맞춰 선택된다; 식(2) 참조.)

바탕매질—염화나트륨 용액(0.7 mol kg⁻¹)

검량용액^{6,7}—바탕매질에 정밀하게 무게를 달아 만든 세가지 탄산나트륨 용액⁸(~ 0.5, 1.0 and 1.25 mmol kg⁻¹), 즉, 총알칼리도가 ~ 1000, 2000, 2500 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 인 용액

⁵ 적절하게 Na₂CO₃을 준비하는 방법은 IUPAC(1969)에 서술되어 있다.

7.2 적정절차

- 7.2.1 적정용기에 채우기 전에 용액을 적정이 이루어질 온도와 비슷한 곳에 옮긴다. 대개 시료 병을 항온조에 얼마간 넣어두는 것이 편리하다.
- 7.2.2 적정용기를 해수⁹로 충분히 헹구고 나서 분석될 용액(또는 바탕매질이나 검량용액)으로 행군다. 분석될 용액으로 용기를 채우고 수 cm^3 넘쳐흐르게 한다; 마지막으로 피스톤이 “바닥” 위치에 있는 것과 기포가 없음을 확인하고 용기를 닫는다.
- 7.2.3 뷰렛에서 적정용기로 약 20–30 차례에 걸쳐 소량 ($0.1\text{--}0.2 \text{ cm}^3$)의 산을 첨가한다¹⁰. 산을 넣은 다음에 매번 컴퓨터로 하여금 pH 전극이 읽은 기전력이 안정된 것을 확인한 다음에 첨가된 산의 총 부피와 함께 기록한다¹¹.
- 7.2.4 시료의 pH가 약 3에 이를 만큼 충분한 산이 넣어진다면 적정이 종료되고 자료는 시료의 총알칼리도 계산에 쓰인다.

⁶ 여기서 이 절차는 산이 무게를 단 고체 산 적정 표준(solid acidimetric standard)에 대해 검량되었다고 가정한다. 물론 더 간단한 접근은 알칼리도 값이 알려진 인증된 해수 기준물질(주석 19 를 보시오)을 사용하는 것이다. 그러나 이 경우에는 기준물질을 독립적인 정도관리 시료로서 사용하는 것을 제한한다.

⁷ 산도 측정의 표준으로 매우 적합한 대체 고체는 TRIS (2-amino-2-hydroxy-1,3-propanediol) 이다. 미국 NIST의 제품을 이 목적으로 쓸 수 있다. 여러 모로 TRIS 는 탄산나트륨을 쓰는 것보다 편리하다: 알칼리도의 몰 당 분자량이 더 커서 정량하기 쉽다. 하지만 결과 자료를 처리하는 데는 다른 방식이 필요하다(예를 들어, Gran 법은 평형점을 지나서 얻은 자료를 필요로 함).

⁸ 단일 검량용액을($\sim 1.25 \text{ mmol kg}^{-1}$) 사용할 수 있다. 그러나 용액 시리즈를 사용하면 염화나트륨에서 비롯된 “바탕값” 측정을 향상 시킬 수 있으므로 결과적으로 $C(\text{HCl})$ 측정도 개선된다—8.4 절 참조.

⁹ 이것은 산을 씻어 내는 것이므로 어떤 해수라도 가능하며 귀중한 시료를 사용할 필요는 없다.

¹⁰ 몇몇 조사자들은 적정점 사이의 기전력 변화가 거의 같게 산을 첨가하는 것을 선호한다.

¹¹ 뷰렛 팁 부근에 형성된 수화된 CO_2 는 다시 탈수화가 되는데 얼마간 시간이 걸린다. 알맞게 저어주고 있을 때 안정된 값에 도달하는데 걸리는 전체 시간을 좌우하는 것은 이 반응이 저어주는 속도가 아니다.

8. 결과의 계산과 제시

8.1 머리말

적정자료로 총알칼리도와 총용존무기탄소를 추정하는 데 널리 쓰이는 방법으로 비선형 최소제곱법 사용(부록 1 참조)과 수정된 Gran 함수 사용(식들이 선형 형태로 재정렬되고 최소 제곱법에 의해 반복 적합 시킴)의 두 가지가 있다. 두 방법 똑같이 질량 균형과 평형 관계를 바탕으로 한다. 단지 최소제곱적합에서 실험자료에 가중치를 부여하는 방식만 다르다.

8.2 기본 수식 유도

총알칼리도를 정의하는 식(1)이 당량점(equivalence point)에서의 양성자 조건(proton condition)을 정의하는데 쓰인다.

$$\begin{aligned} & [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \\ & = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & \quad + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] \end{aligned} \quad (3)$$

(소량의 미확인 화학종이 이 식에서 무시된다는 것에 주목하라) 임의의 적정점에서 양성자 조건에 상대적인 수소이온의 분석적인 총 농도는 다음 식으로 표현된다.

$$\begin{aligned} C_{\text{H}} &= [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HCO}_3^-] \\ & \quad - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-] - [\text{HPO}_4^{3-}] \\ & \quad - 2[\text{PO}_4^{2-}] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{NH}_3] - [\text{HS}^-] \end{aligned} \quad (4)$$

따라서 용액에서 수소이온의 초기 분석농도는 총알칼리도의 음수이다. 임의의 적정점에서 농도 C (mol kg-soln^{-1})인 산이 질량 m 만큼 시료 질량 m_0 에 첨가된 후¹²,

$$C_{\text{H}} = \frac{mC - m_0 A_{\text{T}}}{m_0 + m} \quad (5)$$

이것은 C_{H} 에 대한 이전 식과 등치 시킬 수 있다.

¹² 엄밀하게 여기에서 서술되는 방식에서는 단지 질량만이 더해 질 수 있다. 그러나 부피 기준의 평형 상수를 쓰면 여러 식에서 부피로도 제법 적절한 값을 얻어 낼 수 있다.

$$\frac{mC - m_0 A_T}{m_0 + m} = [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HCO}_3^-] \\ - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] \\ - 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{NH}_3] - [\text{HS}^-] \quad (6)$$

염화나트륨(NaCl)을 매질로 하는 적정에서 위 식의 대부분의 항이 0이 되지만 이 식은 이 절차에 관련된 모든 계산의 기본이다. 식(6)은 pH 전극의 기전력을 총수소이온농도(즉, 황산염 이온을 포함하는)로 환산시키는데 이상적인 Nernst 식과 함께 사용되며¹³

$$E = E^\circ - (RT/F) \ln[\text{H}^+] \quad (7)$$

각 화학종의 농도를 총농도와 적절한 평형상수 항으로 표현하는데 함께 쓰인다 (별첨 1의 표1 참조).

이 절차의 별첨 1에는 적정자료로부터 해수시료의—또는 염화나트륨 바탕에 탄산나트륨만 포함하는 시료의— 총알칼리도를 계산하는 컴퓨터 프로그램이 제시되어있다. 이 프로그램은 비선형 최소제곱법을 적용하여 위에 개략적으로 제시한 계산이 어떻게 실행될 수 있는가를 상세히 보여주고자 제공하였다.

8.3 배경 매질의 “바탕값” 결정

이 “바탕값”은 탄산나트륨 표준용액을 보강하는데 사용된 염화나트륨 용액에 알칼리 불순물이 소량 들어있음을 반영한다. 그 같은 적정 자료를 처리할 때 황산염, 불화물, 인산염, 붕산염, 규산염 등의 총농도는 0으로 규정하여 알칼리도 “바탕값”은 단지 탄산염 중에 기인한다고 가정한다¹⁴. 그리고 이 결과 다음 절에서 반드시 바탕 매질 염화나트륨에 적절한 평형상수와 밀도를 써야 한다.

¹³ 일부 조사자들은 전극 쌍이 Nernst 반응(RT/F)을 따름을 확인하고자 바탕 결정 (8.3절을 보시오) 적정곡선을 더 활용한다. 그러나 이런 방식으로 실험결과를 적합시켜(fitting) 얻어지는 기울기값과 E° 값은 상관도가 아주 높아서 썩 믿을만하지 않다. 적절한 완충용액을 써서 전극쌍의 반응을 보정하는 것이 대체로 더 낫다(표준분석절차 6). 만일 반응이 실험 불확실성 내에서 이론을 따르지 않으면 전극은 퇴출시켜야 한다.

¹⁴ 용액을 산성화 시키고 이산화탄소가 포함되지 않은 기체로 불어내도 남아있는 알칼리도가 완전히 제거될 수 없으므로 이것은 엄밀히 따지면 사실이 아니다. 그래도 이 가정 때문에 발생하는 오차는 작다.

바탕 매질만(즉, Na_2CO_3 를 포함하지 않는 NaCl)을 적정한 자료는 바탕 매질의 총알칼리도 계산에 이용될 수 있다. 그러나 이 결과는 바탕 매질에 Na_2CO_3 가 다른 농도로 들어있는 용액을 적정한 결과와 연계하는 편이 더 낫다(다음절 참조).

8.4 산 적정액의 보정^{6,15}

적정된 각 보정용액(Na_2CO_3 가 첨가되지 않은 바탕 매질도 포함하여)의 총알칼리도는 다음의 합으로 주어진다.

$$A_T = A_T(\text{blank}) + \frac{2m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{105.988} \times \frac{1}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{soln})} \quad (8)$$

$A_T(\text{blank})$ 는 NaCl 바탕 매질의 총알칼리도이고, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 는 용액을 만드는데 사용된 Na_2CO_3 의 질량이며 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{soln})$ 는 만들어진 용액의 총 질량이다 (탄산나트륨은 1몰 당 2몰의 알칼리도를 가진다).

측정된 값 A_T (산 농도 근사값, C 로 계산된)는 식(8)에서 두 번째 항인 Na_2CO_3 에서 비롯된 알칼리도 성분에 대해 선형 함수라야 한다. 이것은 최소 제곱법(SOP 23)으로 맞춘다. 기울기는 1이며; 절편은 NaCl 바탕 매질의 알칼리도이다. 만일 측정된 기울기(a)가 1이 아니면, 산 농도는 조정되어야 한다.

$$C_{i+1} = C_i / a \quad (9)$$

그리고 전체 계산과정은 $a = 1$ 이 될 때까지 반복되어야 한다.

8.5 적정용기의 재보정

적정용기를 관리하다 보면 전극(들), 교반용 자석막대 또는 밀대의 교체가 필요하게 된다. 그 결과로 용기 부피가 변할 수 있으며 다시 측정되어야 한다. 무게법이 이상적이다 (SOP 13참조). 그러나 이것이 현실적이지 않을 때(예를 들어, 바다에서) 아래 가정에 근거해서 계산한다.

- 용기 부피 V_0 의 근사치를 알고 있다.
- 산 농도를 정확하게 알고 있다.
- 보정용액의 총알칼리도를 정확하게 알고 있다.

¹⁵ 유리전극에서 나트륨 이온으로 인한 오차를 최소화하기 위해 8보다 높은 pH에서 측정된 e.m.f. 자료는 제외시켜야 한다.

다음 방법이 적용된다. 용기를 아는 농도의 총알칼리도 보정용액으로 채우고 검정된 산으로 적정한다. 기전력과 부피 자료는 다음과 같이 V_0 의 새로운 부피를 계산하는데 이용된다. 먼저 부피 근사치 V_0' 를 가정한다. 그러면 계산된 총알칼리도는 “참” 부피 V_0 와 “참” 총알칼리도 A_T 와 다음 식으로 표현된다.

$$V_0 \approx V_0' A' / A_T \quad (10)$$

이 계산은 일관성 있는 값을 얻을 때까지 반복한다¹⁶. 이 측정은 적어도 4번 반복하고 이후의 계산에서 평균값을 사용하는 것이 좋다. 이것은 V_0 에서 비롯되는 불확실성을 줄여준다.

8.6 해수 자료의 처리

용기 부피(V_0)와 적정액 산의 농도(C)를 알면, 해수 시료의 적정에서 나온 부피와 기전력 자료는 시료의 총알칼리도와 총용존무기탄소 둘의 값을 계산하는데 쓰일 수 있다¹⁷. 자료 처리과정에 쓰이는 밀도와 적절한 평형 상수를 계산하는데 있어서 해수의 염분 근사치(± 0.1)를 아는 것이 필요하다(이 절차의 별첨 1 참조).

8.7 계산 예시

해수의 완전한 적정곡선과 다양한 인자 계산의 한 예가 컴퓨터 코드와 함께 이 절의 별첨 1에 실려 있다.

가장 정확하게 원래 해수의 총알칼리도를 계산하기 위해 시료가 채집될 때 염화수은 첨가로 인한 희석에 대해 미세한 보정이 필요하다¹⁸.

$$A_T = 1.0002 \times A_T' \quad (11)$$

¹⁶ 비록 이 방법이 무게 측정으로 얻을 수 있는 만큼 정확하게 용기의 물리적 부피를 측정할 수 없더라도, 산의 농도와 뷰렛 보정의 양쪽의 오차를 흡수하는 장점을 가진다.

¹⁷ 이것은 C_T 를 결정하는 최선의 방법이 아니다. 표준분석절차 2에 서술된 것과 같은 직접 분석이 훨씬 더 선호된다. 그럼에도 불구하고, 해수 산-염기 화학 모델이 정확하고 pH 전극 작동이 Nernst를 따른다면 두 추정치는 상호 일치하여야 한다.

¹⁸ 포화 염화수은이 사용되었다면(부피로 0.02%—SOP 1 참조) 1.0002로 가정한다. 만일 50% 포화 용액이 시료 보존에 쓰였다면 적절한 보정 계수는 1.0004이다.

9. 정도 보증

9.1 분석의 정도 관리에 대한 일반사항은 3장 참조

9.2 분석 정도 관리를 위한 특별 적용

아래에 제시된 몇 가지 관리 한도(control limits)는 자료의 정확도와 정밀도가 전세계 CO₂ 관측 목적에 부합한다고 보장하는데 필요하다. 이를 위해 적시된 초기 목표는: 한 현장조사 내의 정밀도(1 SD)는 3 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 이내이며 현장조사 간(그리고 실험실 간) 오차 범위는 통틀어서 6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 이내이다.

9.2.1 개별 적정의 품질

각 적정에 대한 품질은 잔차 Δ_i 와 “적합도” 값을 검토해서 평가할 수 있다.

$$s = \left(\sum_i \frac{\Delta_i}{m-n} \right)^{1/2} \quad (12)$$

m 은 적정점의 총 수이며 n 은 피팅된 인자의 수($n = 4$; 별첨 1 참조); 여기에 사용된 프로그램에 대해 s 의 전형적인 값은 약 2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 이다.

9.2.2 계산된 부피와 적정액 농도의 안정도

평균값은 현장 조사 내내 0.1% 이내에서 안정적으로 유지되어야 한다 (만일 용기 사양이 바뀌어서 부피가 변한 경우는 제외). 속성 관리도에 부피 그리고/또는 구한 산 농도를 그려본다 (SOP 22 참조).

9.2.3 해수기준물질 분석

안정적인 기준 물질¹⁹을 정기적으로 분석해야 한다. 속성 관리도에 얻은 결과를 그려본다 (SOP 22 참조).

9.2.4 반복 분석

반복 분석은 매 10개의 시료마다 수행되어야 한다. 범위 관리도에 각 쌍의 분석차를 그려본다 (SOP 22 참조).

¹⁹ Andrew G. Dickson 박사 (Marine Physical Laboratory, Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0244, U.S.A. (fax: 1-858-822-2919; e-mail: co2crms@ucsd.edu))에게 요청하면 된다.

10. 참고문헌

- Almgren T., Dyrssen, D. and Fonselius, S. 1983. Determination of alkalinity and total carbonate. pp. 99–123. *In: Methods of Seawater Analysis. Edited by K. Grasshoff, M. Ehrhardt and K. Kremling, Verlag Chemie, Weinheim.*
- Bos, D. and Williams, R.T. 1982. History and development of the GEOSECS alkalinity titration system. U.S. Department of Energy, CONF-7911173.
- Bradshaw, A.L., Brewer, P.G., Shafer, D.K. and Williams, R.T. 1981. Measurements of total carbon dioxide and alkalinity by potentiometric titration in the GEOSECS program. *Earth Planet. Sci. Lett.* **55**: 99–115.
- Brewer, P.G., Bradshaw, A.L., and Williams, R.T. 1986. Measurements of total carbon dioxide and alkalinity in the North Atlantic Ocean in 1981. *In: The Changing Carbon Cycle. A Global Analysis, pp. 348–370. Edited by J.R. Trabalka and D.E. Reichle, Springer-Verlag, New York.*
- Dickson, A.G. 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.* **28A**: 609–623.
- Dickson, A.G., Afghan, J.D. and Anderson, G.C. 2003. Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar. Chem.* **80**: 185–197.
- Hansson, I. and Jagner, D. 1973. Evaluation of the accuracy of Gran plots by means of computer calculations. Application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content of sea water. *Anal. Chim. Acta* **65**: 363–372.
- IUPAC 1969. Sodium carbonate and sulphamic acid as acid-base primary standards. *Pure Appl. Chem.* **18**: 445–455.
- Johansson, O. and Wedborg, M. 1982. On the evaluation of potentiometric titrations of seawater with hydrochloric acid. *Oceanol. Acta* **5**: 209–218.
- Jones, F.E. and Harris, G.L. 1992. ITS-90 density of water formulation for volumetric standards calibration. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **97**: 335–340.
- Millero, F.J., Zhang, J.-Z., Lee, K. and Campbell, D.M. 1993. Titration alkalinity of seawater. *Mar. Chem.* **44**: 153–165.

별첨 1

적정 자료로 A_T 를 구하는 비선형 최소 제곱법 절차

폐쇄형 용기에서 적정한 해수의 적정자료로부터 총알칼리도를 계산하는 컴퓨터 프로그램이 이어지는 쪽들에 실려 있다. 이 프로그램은 Dickson (1981), Johansson and Wedborg (1982)이 사용한 것과 비슷하게 자료를 비선형 최소제곱법으로 평가하는데 바탕을 두고 있다. 모델을 정의하는데 있어 기전력 측정오차는 적정액 양의 불확실성에 비해 무시할 만하다고 가정하고 있다.

컴퓨터 프로그램은 식(6)과 (7)을 기초로 하며 해수시료의 염분과 인산염, 규산염 등등 성분의 총농도를 적정 자료를 평가하기 전에 알고 있어야 한다²⁰. 만일 적정이 0.7 mol kg⁻¹ NaCl 용액에서 수행된다면, 프로그램은 적절한 해리상수를 선택할 것이며 황산염, 플루오라이드, 인산염, 규산염 등과 같은 성분의 총 농도를 0으로 규정할 것이다. 이 프로그램의 코드는 암모니아와 황화수소를 포함하는 식이 없음에 유의하라; 대양에서는 이들 총 농도는 대개 0이다.

최소 제곱법 절차에서 직접 E° 를 조정하는 것보다는 곱해 줄 요인을 정의하는 것이 편하다.

$$f = [H^+]/[H'] \quad (13)$$

$[H']$ 는 E° 의 초기값(E°)에서 계산된다.

$$[H'] = \exp\left(\frac{E^\circ - E}{RT/F}\right) \quad (14)$$

그러면 프로그램은 E° 값을 직접 조정하기 보다는 제곱합이 최소가 되게 f 를 조정한다.

식(6)을 다시 쓰면

²⁰ 이것은 해수시료를 선상에서 바로 적정하는 경우에는 해당되지 않는다. 그러나 만일 시료 염분이 0.1 오차 이내에서 알려지고 인산염, 규산염 등등 성분이 무시된다면—농도가 0이라고 가정된다면—구한 총알칼리도 값은 별로 영향을 받지 않을 것이다. 그렇지만 C_T 와 K_1 같이 나머지 조절되는 인자들에서는 오차가 발생하여 맞춤의 품질이 떨어질 것이다.

$$\begin{aligned}
& A_T - C_T \left(\frac{K_1 f [H'] + 2K_1 K_2}{(f [H'])^2 + K_1 f [H'] + K_1 K_2} \right) - B_T \left(\frac{1}{1 + (f [H'])/K_B} \right) \\
& - P_T \left(\frac{K_{1P} K_{2P} f [H'] + 2K_{1P} K_{2P} K_{3P} - (f [H'])^3}{(f [H'])^3 + K_{1P} (f [H'])^2 + K_{1P} K_{2P} (f [H']) + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \right) \\
& - S_{i_T} \left(\frac{1}{1 + (f [H'])/K_{Si}} \right) - NH3_T \left(\frac{1}{1 + (f [H'])/K_{NH3}} \right) \\
& - H2S_T \left(\frac{1}{1 + (f [H'])/K_{H2S}} \right) + S_T \left(\frac{1}{1 + K_S Z / (f [H'])} \right) \\
& + F_T \left(\frac{1}{1 + K_F / (f [H'])} \right) + \left(\frac{m_0 + m}{m_0} \right) \left(\frac{f [H']}{Z} - \frac{K_w}{f [H']} \right) - \frac{m}{m_0} C = 0 \quad (15)
\end{aligned}$$

여러 항들이 표 4-2에 정의되어 있다. 식(6)에 있는 항목에 해당하는 것은 표4-3에 있다.

식(15)에서 자유 수소이온 농도가 총수소 이온농도로부터 아래 식을 이용하여 어떻게 직접 계산되는지 살펴 보시오.

$$[H^+]_F = [H^+] / Z \quad (16)$$

Z는 표 1에 정의되어 있다. 이것은 여러 계산에서 total scale로 정의된 평형상수를 직접 사용하게 해주며 계산이 K_S 에 있음직한 오차로부터 거의 독립적이게 해준다. 또한 적정액 (m)과 적정될 용액 (m_0)의 양이 부피가 아니라 질량으로 표시됨을 주목하라. 부피는 적정 온도에 맞는 용액의 밀도를 이용하여 질량으로 전환된다. 실제 자료 적합한 일반적인 비선형 최소제곱 루틴으로 수행된다. 식(15)는 서브루틴 FCN에서 계산되는 잔차 벡터(즉, 좌변 $\neq 0$ 인 정도)를 정의하는데 사용된다. MINPACK-1 소프트웨어²¹는 네 개의 항목(f, A_T, C_T, K_1)을 조절함으로 이들 잔차의 제곱의 합을 최소화한다. LIMDIFI는 이 계산을 위해 Marquardt법을 사용하며, 유한차분(finite-difference) 근사로 Jacobian을 계산한다. 코드 변경이 적은 어떤 유사한 비선형 최소 제곱 적합 패키지도 MINPACK 대신 사용될 수 있다.

²¹ Moré, J.J., Garbow, B.S. and Hillstom, K.E. 1980. User guide for MINPACK-1. Report ANL-80-74 of the Argonne National Laboratory, Argonne, IL, U.S.A.

표 4-2 해수의 산-염기 시스템 방정식.

질량 보존 방정식

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (17)$$

$$B_T = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \quad (18)$$

$$S_T = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (19)$$

$$F_T = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \quad (20)$$

$$P_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (21)$$

$$Si_T = [\text{Si}(\text{OH})_4] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] \quad (22)$$

$$NH_{3T} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (23)$$

$$H_2S_T = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] \quad (24)$$

평형상수²²

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2^*] \quad (25)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] \quad (26)$$

$$K_B = [\text{H}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{B}(\text{OH})_3] \quad (27)$$

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (28)$$

$$K_S = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] \quad (29)$$

$$K_F = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}] \quad (30)$$

$$K_{1P} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (31)$$

$$K_{2P} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (32)$$

$$K_{3P} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] \quad (33)$$

$$K_{Si} = [\text{H}^+][\text{SiO}(\text{OH})_3^-]/[\text{Si}(\text{OH})_4] \quad (34)$$

$$K_{\text{NH}_3} = [\text{H}^+][\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \quad (35)$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] \quad (36)$$

추가 정의

$$Z = 1 + S_T / K_S \quad (37)$$

²² K_S (free hydrogen ion scale에 대한)를 제외한 이들 모든 평형상수는 total hydrogen ion pH 척도에 기초한다. 즉, 황산염(그러나 플루오라이드는 제외) 효과를 고려함.

표 4-3 방정식 (6)의 다양한 화학종들을 농도식.

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (38)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (39)$$

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-] = B_T / (1 + [\text{H}^+] / K_B) \quad (40)$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \quad (41)$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{P_T [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (42)$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{P_T K_{1P} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (43)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (44)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} K_{3P}}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (45)$$

$$[\text{SiO}(\text{OH})_3^-] = S_{iT} / (1 + [\text{H}^+] / K_{Si}) \quad (46)$$

$$[\text{NH}_3] = NH_{3T} / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{NH}_3}) \quad (47)$$

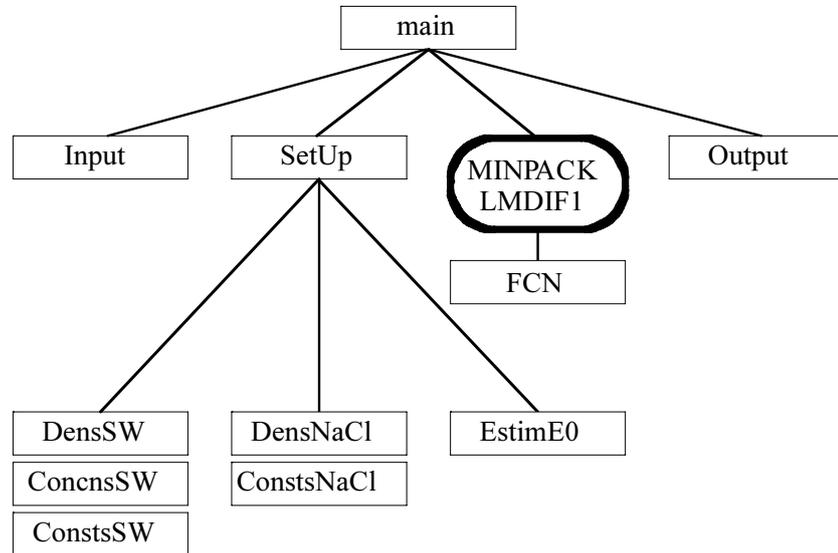
$$[\text{HS}^-] = H_2S_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{H}_2\text{S}}) \quad (48)$$

$$[\text{H}^+]_F = [\text{H}^+] / (1 + S_T / K_S) \quad (49)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = S_T / (1 + K_S / [\text{H}^+]_F) \quad (50)$$

$$[\text{HF}] = F_T / (1 + K_F / [\text{H}^+]) \quad (51)$$

이들 계산을 위한 FORTRAN 77 프로그램이 있다. 이것은 다음과 같은 구조로 되어있다.



소스 코드는 아래 주소로 연락해서 얻을 수 있다.

Dr. Andrew G. Dickson
Marine Physical Laboratory – 0244
University of California, San Diego
9500 Gilman Drive
La Jolla, CA 92093-0244, U.S.A.
Fax: 1-858-822-2919
E-mail: adickson@ucsd.edu

별첨 2

Dosimat[®] 뷰렛 보정 절차

1. 대상 및 적용 분야

이 절차의 목적은 Metrohm Dosimat[®] 뷰렛을 정확하게 보정하여 폐쇄형 용기 알칼리도 적정절차(절차 참조)에 쓰이도록 하는 것이다.

2. 원리

주위 실온과 평형을 이루고 온도가 정확하게 측정된 탈이온수로 뷰렛을 채운다. 물 일정량을 미리 무게를 측정해 둔 작은 병에 분주하고 뚜껑을 닫고 다시 무게를 측정한다. 실제 분주된 부피는 탈이온수의 밀도로부터 계산되고 대상 뷰렛에 대해 “보정 함수”를 제공한다.

3. 기구

- Metrohm Dosimat[®] 뷰렛 본체
- Metrohm Dosimat[®] 교체 가능한 뷰렛 (5 cm³ 용량)
- 15 × 5 cm³ 용량의 스크류-뚜껑인 유리병²³
- 0.0001 g 까지 읽을 수 있는 분석용 저울
- 0.1°C 까지 읽을 수 있는 보정된 온도계
- 폐액 용기

4. 시약

- 탈이온수(Milli-Q[®] 급)

²³ 유리용기가 더 낫지만, 무게를 측정할 때 적절한 정전기방지(anti-static)에 주의만 기울인다면 플라스틱 용기로도 훌륭한 결과를 얻을 수 있다.

5. 분석 절차

- 5.1 탈이온수로 Dosimat[®] 용기를 채우고 실온과 같아지게 둔다.
- 5.2 분주 팁의 역류방지(anti-diffusion) 팁을 제거하는 것 말고는 Dosimat[®]을 평소대로 조립한다.
- 5.3 용기 병에 온도계를 담근다.
- 5.4 Dosimat[®] 뷰렛을 몇 차례 채우고 비우기를 반복한다. 뷰렛과 관에 기포가 없는 것을 확인한다.
- 5.5 스크류 마개를 잠근 잘 말린 유리병의 무게를 측정한다.
- 5.6 폐기용기에 뷰렛의 물을 분주한다. 반드시 팁이 물에 잠기도록 한다. 분주 후 팁을 물에서 천천히 뺀다.
- 5.7 뷰렛을 다시 채울 때 온도를 기록한다.
- 5.8 무게를 측정한 유리병에 0.05와 5.00 cm³ 사이의 물을 분주한다²⁴. 팁이 분주된 용액에 잠기게 한다.
- 5.9 팁을 천천히 빼고 병의 뚜껑을 닫고 다시 무게를 측정한다.
- 5.10 분주되는 물의 양을 다양하게 바꾸어 주며 반복한다. 분주되는 각 부피에 대해 최소한 2번 반복 측정한다.

6. 결과의 계산과 제시

6.1 원리

빈 용기와 채워진 용기의 부피 차이로부터 분주된 물의 무게를 계산한다.

$$w(\text{H}_2\text{O}) = w(\text{filled container}) - w(\text{empty container}) \quad (52)$$

담긴 물의 질량을 계산하고 부력에 대한 보정을 한다 (SOP 21 참조).

$$m(\text{H}_2\text{O}) = w(\text{H}_2\text{O}) \left[1 + 0.0012 \left(\frac{1}{\rho(\text{H}_2\text{O}, t)} - \frac{1}{\rho(\text{weights})} \right) \right] \quad (53)$$

기재된 온도(t)에 대해 분주된 부피는

$$V(t) = m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{H}_2\text{O}, t) \quad (54)$$

²⁴ 이 절차는 뷰렛에서 0.000 cm³에 해당하는 점부터 일련의 보정점을 제공하기 위해 고안되었다.

온도 범위 5 - 40°C 에서 기체에 포화된 물의 밀도는 다음 식으로 주어진다(Jones and Harris, 1992).

$$\begin{aligned} \rho_w / (\text{kg m}^{-3}) = & 999.84847 + 6.337563 \times 10^{-2} (t / ^\circ\text{C}) \\ & - 8.523829 \times 10^{-3} (t / ^\circ\text{C})^2 + 6.943248 \times 10^{-5} (t / ^\circ\text{C})^3 \\ & - 3.821216 \times 10^{-7} (t / ^\circ\text{C})^4 \end{aligned} \quad (55)$$

t 는 ITS 90²⁵ 척도이다. $1/10^4$ 의 정확도를 얻으려면 t 는 반드시 0.5°C 이내로 알려져야 한다.

측정된 부피는 보정 대상 뷰렛시스템에 대한 “보정 함수”를 만들기 위해 뷰렛에 표시된 명목상의 부피와 비교된다.

6.2 계산 예시

다음 표는 저자의 실험실에서 사용하는 Metrohm Dosimat[®] 시스템에 대한 일련의 보정 결과를 포함하고 있다.

표 4-4 적정 시스템1의 보정 결과(1996년 12월 12일)

명목상 부피, V^* / cm^3	분주 온도, $t / ^\circ\text{C}$	분주된 무게, w / g	분주 부피, V / cm^3	보정 부피, $\Delta V / \text{cm}^3$
1.000	20.9	0.9971	1.0001	0.0001
1.000	20.9	0.9957	0.9987	-0.0013
1.000	20.9	0.9971	1.0001	0.0001
2.000	20.9	1.9936	1.9997	-0.0003
2.000	20.9	1.9937	1.9998	-0.0002
3.000	20.9	2.9906	2.9997	-0.0003
3.000	21.0	2.9915	3.0007	0.0007
3.000	21.1	2.9912	3.0004	0.0004
4.000	21.1	3.9865	3.9988	-0.0012
4.000	21.1	3.9877	4.0000	0.0000
4.000	21.1	3.9877	4.0000	0.0000
4.000	21.2	3.9872	3.9996	-0.0004
5.000	21.2	4.9833	4.9988	-0.0012
5.000	21.3	4.9834	4.9990	-0.0010
3.050	21.3	3.0400	3.0495	-0.0005
0.050	21.3	0.0511	0.0513	0.0013
0.050	21.4	0.0499	0.0501	0.0001

²⁵ 온도 눈금 척도 ITS90와 ITS68 간의 구별은 이 절차에서 중요하지 않다.

구한 ΔV 의 측정값을 명목상의 부피에 대해 그림을 그리고(그림 4-4 참조), 이 그림을 통해 “보정” 함수—일반적으로 명목상 V 에 대한 다항식을 구한다.

$$V = V^* [1 + aV^* + b(V^*)^2] \tag{56}$$

표 4-4에 나타내고 그림 4-4로 보여진 측정값에 대한 보정함수는 이 뷰렛에 사용되었던 함수와 크게 다르지 않았다.

$$V = V^* \tag{57}$$

임의의 보정점에서의 부피 불확실성은 $\pm 0.0007 \text{ cm}^3$ (r.m.s. 편차)이다.

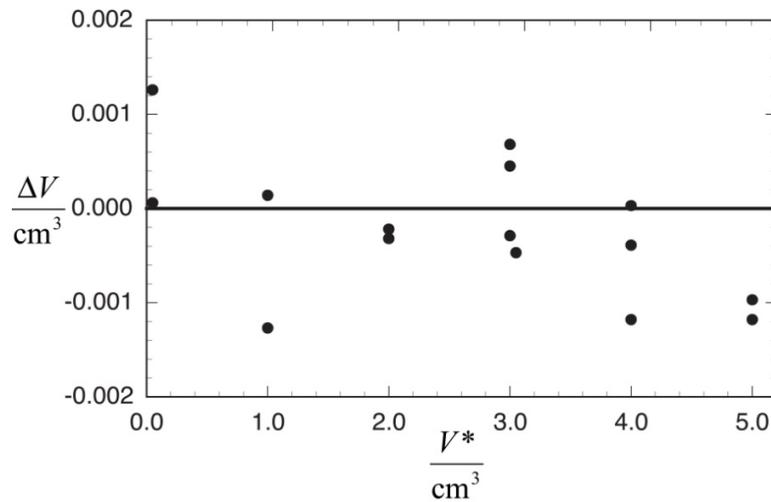


그림 4-4 적정 시스템 1의 보정을 위한 V^* 에 대한 $\Delta V (=V-V^*)$ 의 관계 (1996년 12월 12일)

7. 정도 보증

보정과 차후 사용을 위해 뷰렛 시스템 전체를 총체적인 하나로 식별하는 것이 필요하다. 만일 어떤 부품(특히 뷰렛 부품이나 본체)이 교체되면 뷰렛을 반드시 재보정해야 한다.

새 뷰렛 시스템은 보정이 안정적임을 보증하기 위해 초기에는 자주 보정되어야 한다. 그 후로는 일년 주기로 (또는 문제가 발견될 때) 재보정되어야 한다.