

# SOP 3b

## 해수의 총알칼리도 측정 - 개방형 용기 적정법

### 1. 대상

이 방법에서는 해수의 총알칼리도를 개방형 용기(open-cell) 전위차 적정법으로 측정하는 절차를 서술한다. 분석결과는 해수 1 kg 중의 몰수로 표현된다. 이 방법은 해양 수준의 총알칼리도 ( $2000\text{--}2500 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) 분석에 적절하다. 연안과 극지방 표층에서 저농도를 만날 수도 있다. 이 방법은 처음에 산을 적게 첨가함으로써 낮은 범위에도 응용 가능하다.

### 2. 용어와 정의

해수 시료의 총알칼리도는 시료 1 kg 내의 양자 공여체(proton donor:  $K > 10^{-4.5}$  인 산)를 초과하는 과량의 양자 수용체(proton acceptor: 이온 세기 0 과  $25^\circ\text{C}$  에서의 해리 상수(dissociation constant)  $K \leq 10^{-4.5}$  인 약산으로부터 형성된 염기)와 같은 양의 수소 이온의 몰수로 정의된다.

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

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

### 3. 원리

아는 양의 해수를 염산으로 두 단계에 걸쳐 적정될 개방형 용기에 담는다. 해수 시료는 먼저 한번의 적정액 분주로 pH가 3.5에서 4.0 사이로 산성화 시킨다. 이후 발생한 CO<sub>2</sub>가 빠져나가도록 용액을 한동안 교반한다. 적정은 pH가 약 3.0에 도달할 때까지 계속한다.

산은 해수의 이온 세기에 맞추기 위해 염화나트륨을 매질로 제조하여 적정이 진행되는 동안 활동도 계수가 거의 일정하게 유지되도록 한다. 개방형 용기의 사용은 차후의 자료 처리에서, 총용존무기탄소(잔여 중탄산이온의 양)가 3.0과 3.5 pH 범위에서 거의 0이라 가정하게 해준다. 적정의 진행은 pH 유리 전극/기준 전극으로 모니터되며 총알칼리도는 적정액 부피와 기전력(e.m.f.) 측정값으로부터 황산염과 플루오라이드이온을 보정한 비선형 최소제곱법으로 계산된다.

### 4. 기구

#### 4.1 시료량 측정

- 0.01 g 까지 200 g 을 정량할 수 있는 보정된 저울<sup>1</sup>
- 125 cm<sup>3</sup> 용량의 스크류 마개가 있는 플라스틱 병

#### 4.2 적정 용기

- 내경 2¼ 인치(~ 6 cm)인 250 cm<sup>3</sup> 용량의 겹벽체(jacketed) 비이커
- 0.01°C 까지 읽을 수 있는 검정된 온도계. 이것은 적정하는 동안 용액 온도가 일정하게 유지되는 것을 확인하고 이후 계산에 이용될 용액 온도를 제공하는데 쓰임
- 온도를 ± 0.05°C 보다 더 정밀하게 유지할 수 있는 항온조
- 약 4 cm × 0.8 cm 크기의 교반 막대를 포함하는 자석교반기
- 뷰렛 팁, 전극 그리고 온도계용 지지대

#### 4.3 기전력 측정

- 0.00001 V 까지 읽을 수 있는 디지털 전압계

<sup>1</sup> 항해 중에는 저울로 무게를 잴 수 없기 때문에 부피에 기초한 방법은 예를 들어, 정확하게 검정된(SOP 12 참조) water-jacketed 피펫 등이 대안이 될 수 있다.

- 고-임피던스 전압팔로어 증폭시스템. 이 시스템은 복합 pH 유리전극/기준전극의 기전력을 완충하는데 쓰여 디지털전압계로 정확하게 측정하도록 해준다<sup>2</sup>.
- 복합 pH 유리전극/기준전극<sup>3,4</sup>

#### 4.4 뷰렛

- 키패드를 갖춘 Metrohm Dosimat<sup>®</sup> 모델 665 뷰렛 본체
- Metrohm Dosimat<sup>®</sup> 5 cm<sup>3</sup> 용량의 교체형 뷰렛부
- Metrohm Dosimat<sup>®</sup> 역류방지 팁
- 0.1°C 까지 읽을 수 있는 검정된 디지털 온도계(산의 온도 측정에 이용됨)

재현성이 우수한 뷰렛( $\pm 0.001 \text{ cm}^3$ )은 최고 품질의 결과를 얻는데 필수적이다. 서술한 뷰렛이 요구되는 높은 재현성을 가지지만 안타깝게도 이의 정확성은 요구에 못 미치므로 뷰렛 시스템은 사용 전에 보정되어야 한다.

#### 4.5 이산화탄소 제거

- 약 100 ml min<sup>-1</sup> 용량의 가변 유속 펌프
- 약 100 ml min<sup>-1</sup> 의 기체 유속을 표시하는 유속계(flowmeter)
- 용기의 거품발생기에 연결할 튜빙

#### 4.6 기타 기구들

##### 4.6.1 시료 옮김 장치

이 장치는 시료가 그리스를 바른 유리뚜껑을 가진 병에서 분주될 때 그리스가 무게 측정용 병으로 옮겨지지 않도록 고안되었다. 우리가 사용하는 시스템은 두 개의 딱딱한 플라스틱 튜브가 꽃힌 고무 마개(#8-9)로 구성되어 있다; 고무마개는 금속 짐쇠(clamp)로 시료병과 고정된다. 튜브 중 하나는 500 cm<sup>3</sup> 시료병의 바닥에 닿을 만큼 충분히 길며, 다른 튜브는 마개 아래로 약 ¼ inch (~ 0.6 cm) 정도만 나와 있다. 짧은 튜브는 약 50 cm 의 Tygon<sup>®</sup> 튜빙으로 가압 고무공(rubber bulb)에 연결된다.

<sup>2</sup> Burr-Brown (#9323)제 연산 증폭기에 기초한 맞춤 증폭기로 충분하다. 디지털 pH meter ( $\pm 0.1 \text{ mV}$ )는 디지털 전압계와 전압팔로어 증폭기를 대신하여 사용될 수 있으나 측정 정밀도가 다소 떨어질 수 있다.

<sup>3</sup> pH 전극의 성능은 고품질의 결과를 얻는데 최고로 중요한 요소이다. 새 전극의 성능은 해수 기준물질의  $A_T$  를 측정하여 평가될 수 있다. 만일 공인된 값을 얻지 못하면 새 전극으로 교체할 필요가 있다.

<sup>4</sup> Type 7 BNC adaptor (Radiometer #617-801)를 가지는 Radiometer Model PHC2402 (#945-505)는 전압팔로어 증폭기에 연결이 가능하다.

다른 튜브는 상당한 길이의(약 45 cm) Tygon<sup>®</sup> 튜빙이 연결되어 있으며 무는 짐쇠(pinch clamp)로 막혀있다. 이 튜브는 시료를 분주하는데 쓰인다.

#### 4.6.2 폐액 수거함

### 5. 시약/ 보급품

- 농도 약  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  염산과  $0.6 \text{ mol kg}^{-1}$  염화나트륨 농도의 보정된 적정액<sup>5</sup>
- Milli-Q<sup>®</sup> 탈이온수를 담은 세척병
- 킴와이프스<sup>®</sup>

### 6. 분석 절차

#### 6.1 기구 설치

그림 4-5 에 보인 것처럼 장치들을 조립한다.

**6.1.1** 위 그림에 나타낸 것처럼 장치들을 조립한다. Dosimat<sup>®</sup>의 유리부품과 튜빙을 조립할 때 각별한 주의를 기울인다. 모든 연결부는 손가락 힘으로 조이되 지나치지 않게 한다. 누출과 기포가 발생하는 가장 흔한 원인은 손상된 나사와 이 빠진 유리이다.

**6.1.2** 항온조를 25°C 로 맞춘다.

**6.1.3** 온도와 성분이 일정해 지도록 염산 적정액을 저어준다.

**6.1.4** Dosimat<sup>®</sup> 뷰렛과 튜빙으로 적정용액을 충분히 흘려주고 기포가 없음을 확인한다.

<sup>5</sup> 염산 적정용액은 전기량 적정법으로  $\pm 0.02\%$  보다 나은 정확성을 가지도록 검정된다. 또한 이 적정 용액의 밀도는  $\pm 0.02\%$  이상의 정확도를 가지게 온도함수로 알려져야 한다.

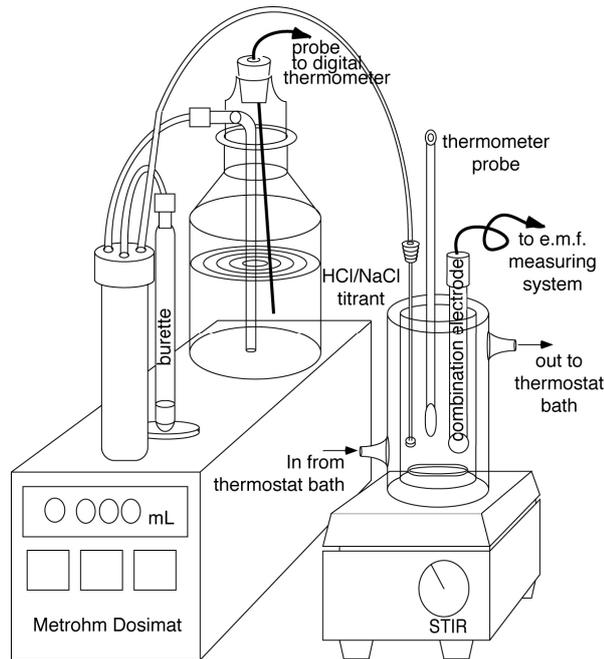


그림 4-5 개방형 용기 알칼리도 측정 셋업

## 6.2 적정 준비<sup>6</sup>

- 6.2.1 시료병의 내용물을 충분히 흔들어준다. 마개를 제거하고, 킴와이프스로 가능한 그리스를 많이 닦아낸다. 시료옮김장치의 긴 튜브의 물기를 제거한다(4.6 절); 이것을 시료병에 담고 금속 침쇠로 고정한다. 병에 압력을 가하고 약 20 cm<sup>3</sup>의 시료를 폐기통으로 흘러보내서 튜빙을 씻어준다.
- 6.2.2 시료로 125 cm<sup>3</sup> 플라스틱 병을 채우고, 뚜껑을 꼭 닫고, 무게를 측정한다; 0.01 g 까지 무게를 기록한다.
- 6.2.3 시료를 ~ 4 cm 교반 막대를 넣어 둔 물 재킷이 있는 깨끗한 250 cm<sup>3</sup> 비이커에 조심스럽게 따른다.
- 6.2.4 플라스틱 병의 뚜껑을 다시 닫고 빈 무게를 기록한다. 시료 무게는 이 둘의 차이로 얻는다.

<sup>6</sup> 만일 시스템이 몇 시간 사용되지 않았으면, pH 유리/기준 전극의 상태를 활성화시켜 줄 필요가 있다. 간단하게는 이 전극으로 한 두 차례 적정을 하고 그 결과는 버리는 것이다. (이 첫 번째 측정은 대체로 보정된 값보다 다소 낮다)

6.2.5 저어주기 시작한다.

6.2.6 비이커 위에 지지대를 올려 놓되 교반 막대를 방해하지 않으면서 시료에 잘 담기게 한다.

### 6.3 적정 절차

6.3.1 살살 저어주며 시료의 pH 가 3.5 보다 조금 높게 되도록 염산을 충분히 분주한다 (~ 3 cm<sup>3</sup>)<sup>7</sup>.

6.3.2 격렬하지만 튀지 않을 만큼 교반 속도를 올려준다. 공기 주입기를 켜서 용액 안으로 공기를 불어넣는다.

6.3.3 CO<sub>2</sub> 기체가 빠져나가게 산이 첨가된 시료를 적어도 6 분간 저어준다.

6.3.4 시료는 최종 pH 가 약 3.0 이 되게 0.05 cm<sup>3</sup> 증분으로 적정한다(~ 20 회 증분). 각 첨가 후, 총 분주된 부피는 0.001 cm<sup>3</sup> 까지, 기전력은 0.00001 V 까지 그리고 시료온도는 0.01°C 까지 기록한다.

### 6.4 적정 후 세척

6.4.1 적정이 완료되면 지지대부분을 비이커에서 꺼내고 폐액 용기 위에 놓아둔다.

6.4.2 이전 적정 이후 뷰렛에 남아있는 산을 폐액 용기에 버리고, 뷰렛을 다시 채운다<sup>8</sup>. 뷰렛과 튜빙에 형성되는 기포를 방지하기 위해 뷰렛을 매번 채우는 동안 산 병의 흡기구를 연다.

6.4.3 염산용액 온도를 0.1°C 까지 기록한다.

6.4.4 분주기의 팁, 전극 그리고 온도계를 세척병의 물로 충분히 씻는다. 킴와이프스로 부드럽게 접촉시켜 말린다.

6.4.5 사용한 시료는 폐액 용기에 붓는다. 세척 병으로 비이커와 교반막대를 세 번 헹군다. 비이커와 교반막대를 킴와이프스로 철저히 닦고 교반막대는 비이커에 다시 넣는다.

<sup>7</sup> 첨가하는 산의 양은 시료의 예상 알칼리도에 좌우될 것이다. 통상적으로 이것은 초기 산 첨가량을 예상할 수 있게 알려진다.

<sup>8</sup> 뷰렛을 비우는 것은 널리 사용되지 않는 예방법이다. 이것은 뷰렛 팁에 남아있는 산의 오염을 방지하기 위함이다.

## 6.5 장비 보관을 위한 세척

만일 장비들을 하룻밤 이상 방치해 둔다면 뷰렛 팁, 온도계 그리고 전극을 마지막으로 적정한 용액에 잠그어 둔다. 만일 이를 또는 더 장기간 분석할 시료가 없다면 장비를 다음 방법으로 청소한다.

- 6.5.1 씻어서 말린 비이커와 교반막대를 먼지로부터 보호하기 위해 덮어둔다.
- 6.5.2 산 병을 분리하고 그리즈를 약간 바른 간유리 마개로 닫는다<sup>9</sup>.
- 6.5.3 산 병과 온도계로부터 분리된 유리부품을 Milli-Q<sup>®</sup> 물로 충분히 헹군 뒤 먼지가 없는 안전한 장소에 두고 말린다.
- 6.5.4 뷰렛은 공기로 다시 채운다.
- 6.5.5 뷰렛과 밀대를 제거하고 Milli-Q<sup>®</sup> 물로 충분히 헹군다.
- 6.5.6 뷰렛을 다시 장착하고 튜빙에 남아있는 산을 제거하기 위해 5 cm<sup>3</sup> 분주한다.
- 6.5.7 뷰렛을 다시 채울 때 튜빙 끝(산 병으로 가는)을 Milli-Q<sup>®</sup> 물로 채운 비이커에 담그어 뷰렛이 Milli-Q<sup>®</sup> 물로 채워지게 한다.
- 6.5.8 다시 5 cm<sup>3</sup> 를 분주하고 모든 산을 씻어내기 위해 Milli-Q<sup>®</sup> 물로 뷰렛을 채운다.
- 6.5.9 마지막으로 뷰렛을 공기로 다시 채우고 튜빙에 남아있는 모든 액체를 불어낸다.
- 6.5.10 뷰렛을 분리하고 먼지가 없는 안전하며 건조한 곳에 둔다.
- 6.5.11 산 팁의 외부를 헹구고 테스트 튜브 거치대에 넣어 둔다.
- 6.5.12 Dosimat<sup>®</sup> 밸브와 모든 튜빙을 플라스틱 봉지로 덮는다.
- 6.5.13 전극을 헹구고 채우는 구멍을 막고 알맞은 보관 용액이 든 밀폐된 용기에 담가둔다.
- 6.5.14 모든 기구의 전원을 끈다.

<sup>9</sup> Dosimat<sup>®</sup> 병과 같이 제공되는, Teflon<sup>®</sup> 안마개를 댄 스크류 뚜껑이 또한 사용될 수 있다.

## 7. 결과의 계산과 제시

### 7.1 머리말

적정 자료는 Excel® 스프레드시트 프로그램으로 처리될 수 있다. pH 범위 3.0에서 3.5 사이의 점은 비선형 최소제곱법 피팅으로 당량점을 결정하는 방식으로 처리된다. 해수 시료를 처리하기 위해 총 용존무기탄소는 0 이라고 가정하고, 황산과 불화수소 형성에 대해 보정한다.

### 7.2 기본 수식 유도

총알칼리도를 정의하는 식(1)은 당량점(equivalence point)에서의 양성자 조건을 정의하는데 쓰인다.

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

(소량의 미확인 화학종이 이 식에서 무시된다는 것에 주목하라) 임의의 적정점에서 수소이온의 분석상 총 농도(양성자 조건에 상대적인)는 다음과 같이 표현된다.

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

용액에서 수소이온의 초기 분석농도는 따라서 총알칼리도의 음수이다. 임의의 적정점에서 농도  $C$  ( $\text{mol kg-soln}^{-1}$ )인 산 질량  $m$  이 시료 질량  $m_0$ 에 첨가된 후<sup>10</sup>,

$$C_{\text{H}} = \frac{-m_0 A_{\text{T}} + m C}{m_0 + m} \quad (4)$$

이것은  $C_{\text{H}}$ 에 대한 이전 식과 등치 시킬 수 있다.

<sup>10</sup> 대개 산은 부피 기준으로 첨가되고 그 밀도는 정확하게 알려진다. 이 절차에서 산의 온도는 면밀하게 관찰되고 해당 밀도는 산 밀도의 온도 함수를 실험실 측정으로 구해서 추정된다.

$$\begin{aligned} \frac{-m_0 A_T + m C}{m_0 + m} = & [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HCO}_3^-] \\ & - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & - 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{NH}_3] - [\text{HS}^-] \end{aligned} \quad (5)$$

식(5)는 이 절차에 관련된 계산의 근간이다; 그러나 단지 3.0-3.5 범위의 pH 자료만 이용되고, 그리고 산 적정액과 반응으로 만들어진  $\text{CO}_2$  를 대기로 잃게 되므로 대부분의 항은 무시될 수 있다(Dickson *et al.*, 2003). 따라서, (5)는 다음과 같이 간략하게 된다.

$$\frac{-m_0 A_T + m C}{m_0 + m} \approx [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] \quad (6)$$

### 7.3 계산 절차<sup>11</sup>

식(6)은 비선형 최소 제곱법으로 적정 자료로부터  $A_T$ 를 추정하는데 이용된다. 먼저,  $A_T$  와  $E^\circ$ 에 대해 적절한 추정에서 시작해서 수렴하도록 해야 할 필요가 있다. 간단한 Gran 접근이 이에 사용된다. 식(6)은 다음과 같이 근사값을 구하게 된다.

$$\frac{-m_0 A_T + m C}{m_0 + m} \approx [\text{H}^+] = \exp\left(\frac{E - E^\circ}{RT/F}\right) = k \exp\left(\frac{E}{RT/F}\right) \quad (7)$$

여기서  $[\text{H}^+]$ 는 다음과 같이 정의되는 “총” 수소 이온농도이다<sup>12</sup>.

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_F (1 + S_T / K_S) \approx [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] \quad (8)$$

이 식에서  $S_T$ 는 총 황산염 농도이고,  $K_S$ 는  $[\text{HSO}_4^-]$ 의 산 해리상수이다. 식(7)은 Gran 함수로 나타내기 위해 재정리된다.

$$F_1 = (m_0 + m) \exp\left(\frac{E}{RT/F}\right) \quad (9)$$

이 함수는  $m$ 에 대해 선형 관계를 보이며  $A_T = mC/m_0$  조건에서 0이다. 조건은  $m$ 에 대해  $F_1$ 을 선형 최소제곱법 피팅으로 구할 수 있다.

일단  $A_T$  추정치가 구해지면 식(7)은 각 적정점에서  $E^\circ$ 를 계산하기 위해 재정렬된다.

<sup>11</sup>  $R$ 와  $F$ 의 값, 산 해리상수들  $K_S$ 와  $K_F$ 에 사용된 함수들 그리고 총 농도  $S_T$ 와  $F_T$ 에 대한 식은 2장과 5장에 있다.

<sup>12</sup> 식(7)과 (8)을 식(6)과의 비교하면  $[\text{HF}]$ 항이 초기 단계 계산에서 무시된 것을 보여준다. 그러나 비선형 최소제곱법 평가에는 포함된다.

$$E^\circ = E - \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left( \frac{-m_0 A_T + mC}{m_0 + m} \right) \quad (10)$$

이 값들을 평균해서  $E^\circ$ 의 초기 값을 구한다.

다음으로  $A_T$ 와  $E^\circ$ 를 미세조정하기 위해 비선형 최소 제곱법을 이용한다. 그런데  $E^\circ$ 을 직접 조절하는 것보다는 곱해 줄 계수를 정의하는 것이 편리하다.

$$f = [H^+]/[H'] \quad (11)$$

$[H^+]$ 의 추정값( $[H']$ )은  $E^\circ$ 의 초기 추정값으로 계산된다.

$$[H'] = \exp \left( \frac{E - E^\circ}{RT/F} \right) \quad (12)$$

즉,  $E^\circ$ 의 오차(초기 추정값과 실제값 사이의 차이)는 수소이온 농도에서 곱셈 항( $f$ )으로 나타나므로  $E^\circ$ 값을 직접 조정하기 보다는 최소제곱법으로 조정할 수 있다.

식(6)은 따라서 다음과 같이 다시 쓰여진다.

$$A_T + \left( \frac{S_T}{1 + K_S Z / (f [H'])} \right) + \left( \frac{F_T}{1 + K_F / (f [H'])} \right) + \left( \frac{m_0 + m}{m_0} \right) \left( \frac{f [H']}{Z} \right) - \left( \frac{m}{m_0} \right) C = 0 \quad (13)$$

$F_T$ 는 총플루오르농도이며,  $K_F$ 는  $[HF]$ 의 산 해리상수이다. 이 식에서  $f [H']$  곱은 총수소이온 농도를 나타내고  $f [H']/Z$ 는 자유수소이온농도를 나타내는데 이때  $Z = (1 + S_T / K_S)$ 이므로 그 결과로

$$[H^+]_F = [H^+]/Z = [H^+]/(1 + S_T / K_S) \quad (14)$$

이 접근법은 얼핏 성가시지만  $K_S$ 에 있음직한 오차로부터 계산이 근본적으로 독립적이게 한다.

실제 자료 핏팅은 일반적인 비선형 최소제곱 루틴으로 수행된다. 식(13)은 잔차 벡터(즉, 좌변  $\neq 0$ 인 정도)를 정의하는데 사용되며 소프트웨어는  $f$ 와  $A_T$  변수를 조정함으로 이들 잔차의 제곱의 합을 최소화한다. 이 과정에서 처리 대상 자료 세트의 초기와 최종점이 pH 3.5와 3.0에 각각 가장 가까워야 한다는 것에 주의를 기울여야 한다. 이 범위 바깥으로 나간 점은 계산에서 제외한다.

pH 범위 선택은 다음 이유를 고려한다. 만일 중탄산이 얼마간 존재하더라도 적용된 가장 높은 pH(3.5)에서도 무시할만한 양( $< 0.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ )일 것이며 낮은 pH에서는 훨씬 더 적을 것이다. 더욱이 3.0보다 낮은 pH에서 pH cell에 대한 liquid junction

전위가 수소이온 농도의 함수( $\sim 30 \text{ mV/mol-H}^+ \text{ kg}^{-1}$ )이므로 단순한 Nernst 식은 더 이상 맞지 않다. 게다가,  $K_s$  에서 비롯되는 불확실성 효과는 낮은 pH 에서 더 문제가 된다.

## 7.4 계산 예시

해수 시료에 대한 전체 적정자료 세트와  $A_T$  와  $E^\circ$ 를 계산한 결과를 함께 예로 제시하였다.

해수 시료의 질량 140.32 g  
염분 33.923

### 염산 적정액 정보

농도 0.10046 mol kg-soln<sup>-1</sup>  
밀도 1.02393 g cm<sup>-3</sup>

### 적정 온도

24.25°C

### 적정 값

$V / \text{cm}^{-3}$	$E / \text{V}$
3.500	0.18607
3.550	0.18893
3.600	0.19150
3.650	0.19384
3.700	0.19601
3.750	0.19800
3.800	0.19986
3.850	0.20159
3.900	0.20321
3.950	0.20473
4.000	0.20617
4.050	0.20753
4.100	0.20880
4.150	0.21002
4.200	0.21120
4.250	0.21233
4.300	0.21341
4.350	0.21446
4.400	0.21545
4.450	0.21641
4.500	0.21732
4.550	0.21820*

### 적정 결과

$$A_T = 2260.06 \mu\text{mol kg-soln}^{-1}$$

$$E^\circ = 0.394401 \text{ V}$$

별표로 표시된 점은 계산된 pH 가 3.0-3.5 범위를 벗어나므로 최종 처리에서 제외하였다.

가장 정확하게 원래 해수 시료의 총알칼리도를 계산하기 위해 시료가 채집될 때 염화수은 첨가로 인한 희석에 대해 미세한 보정이 더 필요하다<sup>13</sup>.

$$A_T = 1.0002 \times A_T' \quad (15)$$

## 8. 정도 보증

분석에 대한 정도 관리의 일반적인 원리에 대해서는 3 장 참조.

### 8.1 목표관리 한도

#### 8.1.1 머리말

아래에 제시된 몇 가지 관리 한도(control limits)는 자료의 정확도와 정밀도가 전세계 CO<sub>2</sub> 관측 목적에 부합한다고 보장하는데 필요하다. 이 요구를 충족하는 것으로 명시된 목표는 1  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  보다 좋은 정밀도(1 SD)이고 총 허용 편차는 2  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  보다 낮은 것이다.

#### 8.1.2 개별 적정의 품질

각 적정에 대한 품질은 최종  $E^\circ$  값( $s(E^\circ)$ )의 표준편차를 검토함으로써 평가될 수 있다. 이는 통상 여기에 사용된 장치에서는 0.04 mV 보다 낮다 (즉 E 를 0.01 mV 이내에서 측정함).

#### 8.1.3 해수 기준물질의 분석

인증된 기준 물질은 정기적으로 분석되어야 한다<sup>14</sup>. 속성 관리도에 구한 결과를 그린다 (SOP 22 참조). 표준편차가 1  $\mu\text{mol kg-soln}^{-1}$  수준이거나 더 낮은 것을 요구한다<sup>15</sup>.

<sup>13</sup> 포화 염화수은이 사용되었다면(부피로 0.02%—SOP 1 참조) 1.0002 로 가정한다. 만일 50% 포화 용액이 시료 보존에 쓰였다면 적절한 보정 계수는 1.0004 이다.

### 8.1.4 반복 분석

인증 기준 물질도 포함해서 반복 분석은 매 시료마다 수행되어야 한다. 각 분석 쌍 사이의 차이를 범위 관리도에 그려 본다(SOP 22 참조). 요청되는 표준편차는  $0.5 \mu\text{mol kg-soln}^{-1}$  정도이다.

## 8.2 기기 보정

갑작스런 변화의 영향은 위에 설명한 관리도에서 표출되겠지만 그렇지 않더라도 이 절차에 사용된 다양한 기기의 검정은 적어도 일년에 한번 행해져야 한다.

## 9. 참고문헌

- 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 CO<sub>2</sub> analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar. Chem.* **80**: 185–197.
- Gran, G. 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* **77**: 661–670.
- 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.

---

<sup>14</sup> 적당한 기준물질은 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)).로부터 얻을 수 있다.

<sup>15</sup> 만일 특정한 날의 분석이 문제가 된다면 대개 전극이 의심된다.

## 별첨

### Dosimat<sup>®</sup> 뷰렛 보정 절차

#### 1. 대상 및 적용 분야

이 절차의 목적은 Metrohm Dosimat<sup>®</sup> 뷰렛을 정확하게 교정하여 개방형 용기 알칼리도 적정절차(절차 참조)에 이용되게 하는 것이다.

#### 2. 원리

주변 실온과 평형을 이루고 수온이 정확하게 측정된 탈이온수로 뷰렛을 채운다. 물 일정량을 미리 무게를 측정한 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<sup>®</sup> 뷰렛 본체
- Metrohm Dosimat<sup>®</sup> 교체가능한 뷰렛 (5 cm<sup>3</sup> 용량)
- 15 × 5 cm<sup>3</sup> 용량의 스크류-뚜껑인 유리병<sup>16</sup>
- 0.0001 g 까지 읽을 수 있는 분석용 저울
- 0.1°C 까지 읽을 수 있는 검정된 온도계
- 폐액 용기

#### 4. 시약

- 탈이온수(Milli-Q<sup>®</sup> 급)

<sup>16</sup> 유리용기가 더 낫지만 무게를 측정할 때 적절한 정전기방지(anti-static)에 주의를 기울인다면 플라스틱 용기로도 훌륭한 결과를 얻을 수 있다.

## 5. 절차

- 5.1 탈이온수로 Dosimat<sup>®</sup>저장고를 채우고 실온과 같아지게 둔다.
- 5.2 분주 팁의 역류방지(anti-diffusion) 부분을 제거하는 것 외에 Dosimat<sup>®</sup>을 평소대로 조립한다.
- 5.3 저장용 병에 온도계를 담근다.
- 5.4 Dosimat<sup>®</sup>뷰렛을 몇 차례 채우고 비운다; 뷰렛과 용액이 이동하는 튜빙에 기포가 없음을 확인한다.
- 5.5 잘 말린 스크류 뚜껑의 유리병 무게를 측정한다.
- 5.6 폐기용기에 뷰렛의 물을 분주한다. 팁이 물의 표면 아래에 있게 한다. 분주 후 물에서 팁을 천천히 뺀다.
- 5.7 뷰렛을 다시 채울 때 온도를 기록한다.
- 5.8 무게를 측정한 유리병에 0.05와 5.00 cm<sup>3</sup> 사이의 물을 분주한다<sup>17</sup>. 팁이 분주된 용액에 잠기게 한다.
- 5.9 팁을 천천히 빼고 병의 마개를 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.

$$w(\text{H}_2\text{O}) = w(\text{filled container}) - w(\text{empty container}) \quad (16)$$

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

$$m(\text{H}_2\text{O}) = w(\text{H}_2\text{O}) \left[ 1 + 0.0012 \left( \frac{1}{\rho(\text{H}_2\text{O}, t)} - \frac{1}{\rho(\text{weights})} \right) \right] \quad (17)$$

기재된 온도( $t$ )에서 분주된 부피는

$$V(t) = m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{H}_2\text{O}, t) \quad (18)$$

<sup>17</sup> 이 절차는 뷰렛에서 0.000 cm<sup>3</sup> 에 해당하는 점부터 일련의 보정점을 제공하기 위해 고안되었다.

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

$$\rho_w / (\text{kg m}^{-3}) = 999.84847 + 6.337563 \times 10^{-2} (t / ^\circ\text{C}) - 8.523829 \times 10^{-3} (t / ^\circ\text{C})^2 + 6.943248 \times 10^{-5} (t / ^\circ\text{C})^3 - 3.821216 \times 10^{-7} (t / ^\circ\text{C})^4 \quad (19)$$

$t$ 는 ITS 90 온도<sup>18</sup>이다.  $1/10^4$ 의 정확도를 얻으려면  $t$ 는 반드시 0.5°C 이내로 알려져야 한다.

측정된 부피는 검정될 특정 뷰렛시스템에 대한 “검정 함수”를 만들기 위해 뷰렛에 표시된 명목상의 부피와 비교된다.

### 6.2 계산 예시

다음 표는 우리 실험실에서 사용된 Metrohm Dosimat<sup>®</sup> 시스템에 대해 일련의 검정 결과를 포함하고 있다.

표 4-5 적정 시스템1의 보정 결과(1996년 12월 12일)

명목상 부피, $V^* / \text{cm}^3$	분주 온도, $t / ^\circ\text{C}$	분주된 무게, $w / \text{g}$	분주 부피, $V / \text{cm}^3$	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

<sup>18</sup> 온도 눈금 척도 ITS90와 ITS68간의 구별은 이 절차에서 중요하지 않다.

얻어진  $\Delta V$ 의 측정값을 명목상의 부피에 대해 그림을 그리고(그림 4-6 참조), 이 그림을 통해 일반적으로  $V$ (명목상)에 대한 다항식 “보정” 함수를 구한다.

$$V = V^* [1 + aV^* + b(V^*)^2] \quad (20)$$

표 4-5에 나타내고 그림 4-6로 보여진 측정값에 대한 보정함수는 이 뷰렛에 사용된 함수와 크게 다르지 않았다.

$$V = V^* \quad (21)$$

이 검정의 임의의 점에서의 부피의 불확정성은  $\pm 0.0007 \text{ cm}^3$  (r.m.s. 편차)이다.

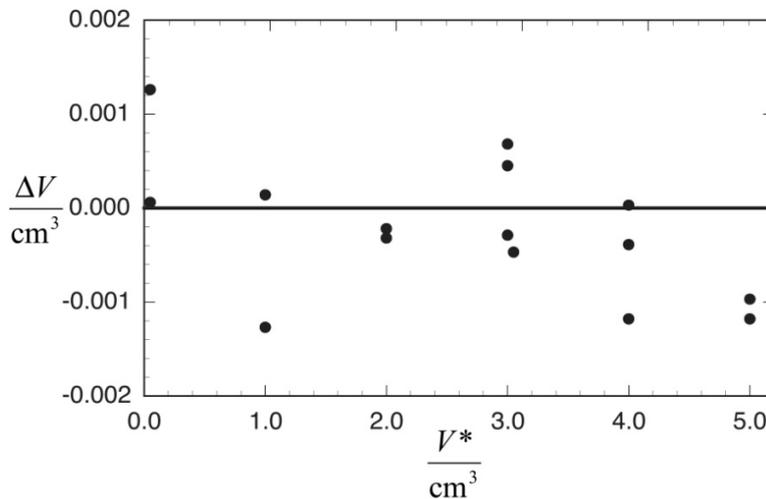


그림 4-6 적정 시스템 1의 보정을 위한  $V^*$ 에 대한  $\Delta V (=V-V^*)$ 의 관계 (1996년 12월 12일)

## 7. 정도 보증

검정과 차후 사용을 위해 뷰렛 시스템을 총체적인 하나로 식별하는 것이 필요하다. 만일 어떤 부분(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 발견 될 때) 재보정되어야 한다.