

지시약의 등흡광점을 이용한 용액의 pH 측정

崔遠馨[†]·許虎藏

慶星大學校 理科學 化學科

(1988. 9. 2 접수)

pH Measurement Using Isobestic Point of Indicator

Won-Hyung Choi[†] and Ho-Jang Hur

Department of Chemistry, Kyung Sung University, Busan 608-736, Korea

(Received September 2, 1988)

요약. 지시약 메틸레드 용액을 시료용액에 첨가하고 지시약의 산형의 최대 흡수파장과 염기형의 최대 흡수파장 및 등흡광점에서 이 시료액 흡광도를 측정하였다. 이를 측정된 흡광도로부터 이 용액의 pH를 계산하였다. 등흡광점에서 흡광도 범위를 0.1내지 0.3으로 유지하고 시료용액의 pH가 $pK_1 \pm 1$ 내에서, pH 측정오차는 ± 0.08 pH 단위 이내이었다.

ABSTRACT. The methyl red stock solution was added to sample solution and the absorbance values of this solution were measured at the maximum absorption wavelengths of the acidic form, the basic form, and the isobestic point of the indicator. From the measurements of absorbance, the pH of this solution was calculated. The range of absorbance at the isobestic point was maintained within 0.1~0.3. The error of pH measurement was within ± 0.08 pH unit in the pH range of sample solution of $pK_1 \pm 1$.

서론

수용액의 pH는 일반적으로 유리전극으로 측정하나 지시약을 이용하여 측정하기도 한다. 지시약을 이용한 pH 측정이 여러 방면에 이용되므로 지시약 자체의 성질을 연구하여 지시약을 이용한 pH 측정이 편리하도록 할 필요가 있다.

지시약은 감응속도가 빠르므로 지시약을 이용한 pH 측정으로 반응속도의 연구¹에도 이용했고 Newman 등은 분광광도법으로 지시약을 이용하여 몇가지 완충용액에 대하여 압력변화에 따른 pH 변화를 측정하였다².

지시약에 의한 분광광도법적 pH의 측정은 pH 표준완충용액 pH값이 0.1~0.2 단위 간격으로 여러개를 준비하고 이 pH 표준완충용액 및 시료액에 정확히 동일량의 지시약을 첨가시켜 발색시킨 후 흡광도를 측정하여 검량선에 의한 시료액의 pH를 측정하는 것으로³ 조작이 번거롭다.

또 분광광도법으로 지시약의 해리도 α 를 측정, 식 (1)를 이용하여 용액의 pH를 측정하는 법⁴과

$$pH = pK_1 + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (1)$$

Robert-Baldo 등의 지시약 Phenol red(PR)를 이용하여 바닷물의 pH를 식 (2)에 의하여 측정하는 방법⁵ 등이 있다.

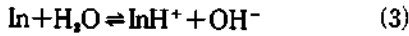
$$pH = pK_1 + \log \left(\frac{\lambda A - \lambda A_{\min}}{\lambda A_{\max} - \lambda A} \right) \quad (2)$$

그리고 평형상수를 구하기 위하여 Vereille 등은 등흡광점을 이용하였으며⁶ Byrne 등은 둘 이상의 파장을 동시에 이용할 수 있음을 발표하였다⁷.

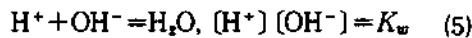
본 실험에서는 등흡광점 파장을 이용하면 시료액을 알칼리성 또는 산성으로 변화시켜 흡광도를 측정하는 조작을 하지 않고도 분광광도법으로 pH를 측정할 수 있음을 확인하였다. 또 지시약의 첨가량을 정확히 알지 않아도 용액의 pH를 측정할 수 있으므로 실험조작이 매우 간단해진다. 여기서 pK_1 값이 이온강도에 큰 영향을 받지 아니하는 지시약을 택하였다.

측정원리

해리 평형식. Methyl red는 염기성 지시약으로 해리평형은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$K_b = \frac{[\text{InH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{In}]} \quad (4)$$



$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}]}{[\text{InH}^+]} \quad (6)$$

$$\text{pH} = (\text{p}K_w - \text{p}K_b) - \log \frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} \quad (7)$$

($\text{p}K_w - \text{p}K_b$)를 $\text{p}K_1$ 라고 하면

$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \log \frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} \quad (8)$$

여기서 평형상수 K_1 에 관련된 수소이온 농도는 유리전극으로 측정하므로 활동도가 측정되고 또 지시약의 염기형 In과 산형 InH⁺의 농도는 분광광도법으로 측정하므로 mol 농도가 된다.

지시약 Methyl red(MR)의 산형 InH⁺의 흡수극대 파장 522nm에서 흡광도로 나타낸 관계식은

$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \log \frac{\lambda A - \lambda A_{\min}}{\lambda A_{\max} - \lambda A} \quad (9)$$

λA_{\max} 는 파장 522nm에서 지시약을 첨가한 시료액을 충분히 산성으로 한 후 측정된 흡광도이고, λA_{\min} 은 이 액을 충분히 알칼리성으로 한 후 측정된 흡광도이다. λA 는 지시약을 첨가한 시료액 자체의 흡광도이다. 또한 식 (9)을 다음과 같이 나타낼 수도 있다.

$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \log \frac{\lambda A - b \cdot \lambda_{150}}{a \cdot \lambda_{150} - \lambda A} \quad (10)$$

λ_{150} 는 등흡광점 파장에서 측정된 흡광도이고 상수 a, b 는

$$a = \lambda A_{\max} / \lambda_{150} = \epsilon \cdot \lambda A_{\max} C / \epsilon \cdot \lambda_{150} \cdot C$$

$$b = \lambda A_{\min} / \lambda_{150} = \epsilon \cdot \lambda A_{\min} C / \epsilon \cdot \lambda_{150} \cdot C$$

λA_{\max} 는 지시약의 mol 흡광계수 $\epsilon \cdot \lambda A_{\max}$ 에 농도 C 를 곱한 값과 같다. $\epsilon \cdot \lambda_{150}$ 는 등흡광점에서 mol 흡광계수이다. 따라서 상수 a, b 는 mol 흡광계수의 비이므로 지시약에 따라 일정한 값을 갖는 상수이다. 특정 지시약에 대하여 a, b 값을 측정하여 두고 이 지시약에 대한 $\text{p}K_1$ 값을 알고 있으면

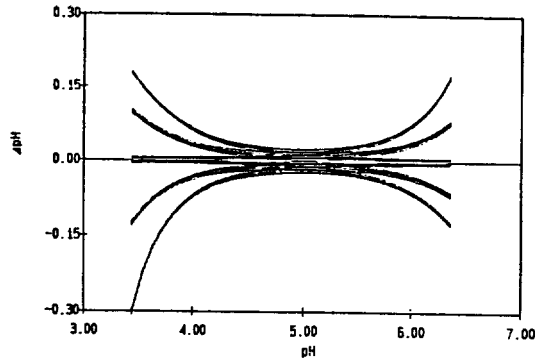


Fig. 1. Effect of absorbance error on pH measurement.

시료용액의 흡광도 측정으로 용액의 pH를 알 수 있다. 즉 시료용액에 적량의 지시약을 첨가하고 지시약의 흡수극대 파장 522nm에서 흡광도 λA 를 측정하고 등흡광점 파장 466nm에서 흡광도 λ_{150} 를 측정하면 식 (10)에서 시료액의 pH를 계산할 수 있게 된다. 같은 방법으로 지시약 MR의 염기형 In의 흡수극대 파장 430nm를 이용할 수도 있다.

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{\lambda I - b' \cdot \lambda_{150}}{a' \cdot \lambda_{150} - \lambda I} \quad (11)$$

λI 는 시료용액에서 지시약의 염기형의 흡수극대 파장 430nm에서 측정된 흡광도이다. a' 와 b' 는

$$a' = \lambda I_{\max} / \lambda_{150}$$

$$b' = \lambda I_{\min} / \lambda_{150}$$

흡광도 측정오차가 pH 측정에 미치는 영향.

이를 이론적으로 계산하였다. 식 (9)에서 λ_{150} 가 0.250이라고 가정하면, $\lambda A_{\max}(a \cdot \lambda_{150})$ 는 0.770, $\lambda A_{\min}(b \cdot \lambda_{150})$ 는 0.019가 된다. λA 는 용액의 산도에 따라 0.770 이하 0.019 이상의 임의의 값을 갖게된다. λA 에 임의의 값을 대입하였을 때 오차가 없는 pH값으로 보고 이 λA 값 및 $a \cdot \lambda_{150}, b \cdot \lambda_{150}$ 에서 각각의 흡광도 단위로 +0.005 또는 -0.005씩 오차가 생긴다고 가정하였을 때, 이 흡광도 측정오차가 pH 측정에 미치는 오차를 ΔpH 라고 하면,

$$\Delta \text{pH} = \log \frac{\lambda A - b \cdot \lambda_{150}}{a \cdot \lambda_{150} - \lambda A} - \log \frac{(\lambda A + \alpha) - (b \cdot \lambda_{150} + \beta)}{(a \cdot \lambda_{150} + \gamma) - (\lambda A + \alpha)} \quad (12)$$

여기서 α, β, γ 는 흡광도 측정오차값으로 각각 +0.005, 0.000 및 -0.005를 여러가지로 조

합하여 pH 측정오차 즉, ΔpH 를 계산한 24개의 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 오차값 α, β, γ 가 모두 +0.005일 때는 오차영향이 서로 상쇄되어 pH 측정오차가 0이 된다. 또 α, β, γ 가 모두 -0.005일 때도 또한 pH 측정오차가 0이 된다.

pH 5에서 오차가 +0.025 pH 단위 이내로 가장 적고, pH 4 내지 6, 즉 $pK_1 \pm 1$ 이내의 pH에서 오차가 ± 0.07 pH 단위이다. pH가 이 범위를 넘으면 오차가 매우 커진다. 따라서 흡광도법으로는 $pK_1 \pm 1$ 범위내에서 측정하여야 오차가 적음을 알 수 있다.

식 (10)에서 흡광도 측정에 기여되는 오차는 실험에서 얻는 상수 a, b 값 자체의 오차 및 λ_{430}, λ_A 등의 측정오차가 본 법의 측정오차로 나타나게 된다.

실 험

사용한 지시약 MR은 Merck제를 사용하였으며 이 지시약 0.1g을 7.45ml의 0.02N NaOH를 첨가 후 물 250ml로 희석하였다. 이 지시약 자체의 pH는 약 10.8이었다.

흡광도는 UV-Vis Spectrophotometer (Shimadzu UV-240, Japan)으로 측정하였고 이때 파장 폭은 2nm로 하고, 10mm의 석영 셀을 사용하였다.

pH의 측정은 Orion 901 Ionmeter를 사용하였고 pH 전극은 Orion 8102 Combination Electrode를 사용하였으며, 온도는 각각 $\pm 0.1^\circ C$ 이내로 조정 실험하였다.

용액의 pH는 아세테이트염과 염화칼륨으로 일정한 이온강도를 유지시킨 후 4N NaOH와 4N HCl로 조정하였다.

상수 a 값은 MR의 등흡광점 파장 466nm에서 흡광도와 이 용액을 충분히 산성으로 한 후의 파장 522nm에서 측정된 흡광도의 비이다. 즉 $pK_1 - 2$ 인 pH에서 산형의 존재비는 99%가 된다. 또 상수 b 값은 등흡광점에서의 흡광도와 시료액을 충분히 알칼리성으로 한 즉, pH가 $pK_1 + 2$ 이상인 점에서 파장 522nm에서의 흡광도 비이다. 또 지시약 산형의 흡수극대 파장이 아닌 임의의 파장을 선택하여 용액의 pH를 계산할 수도 있다.

결과 및 고찰

MR의 pH에 따른 흡광도 곡선은 Fig. 2에 나

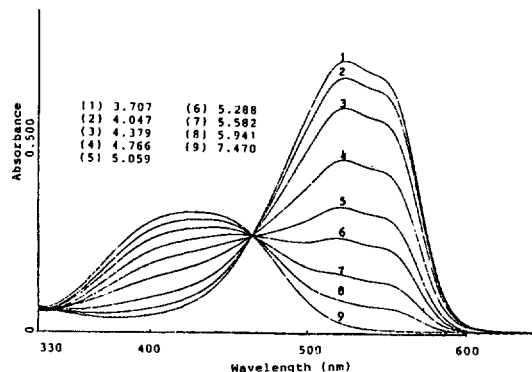


Fig. 2. Absorption spectra of MR. at 522 nm and 430 nm isosbestic point 466 nm, 25 °C, 0.1 M KCl solution.

Table 1. pK_1 of methy red at various temperature

Temperature (°C)	Ionic strength (M)			
	0.005	0.010	0.100	0.500
15	5.046	5.038	5.021	5.002
20	5.015	5.012	5.003	4.981
25	4.988	4.980	4.964	4.946
30	4.966	4.961	4.952	4.933
35	4.939	4.935	4.925	4.902

타내었다. 등흡광점 파장은 466nm이었다.

지시약의 농도가 일정할 때 등흡광점 파장에서 흡광도는 pH가 3.5에서 8 사이에서는 일정한 값을 나타내었다. 그러나 pH가 약 3.5보다 강한 산성 영역에서는 등흡광점의 흡광도가 증가하였다.

즉 상수 a, b, a', b' 는 이온강도 및 실험한 온도범위내에서 일정한 값을 나타냄을 볼 수 있었다.

$$a=3.080 \quad b=0.075$$

$$a'=1.250 \quad b'=0.250$$

MR의 온도 및 이온강도에 따른 값을 Table 1에 나타내었다.

아세테이트염으로 완충시킨 이온강도 0.005인 용액에서 유리전극으로 측정된 pH와 파장 522, 466, 430nm에서 측정된 흡광도에서 식 (10)로 계산한 pH값 및 이들의 차이값인 ΔpH 와 식 (11)로 계산한 pH 및 그 오차 ΔpH 를 Table 2에 나타내었다.

여기서 지시약의 첨가량에 관계없이 용액의 pH가 $pK_1 \pm 1$ 범위내에서 유리전극으로 측정된 pH와 흡광도로 계산한 값과의 차이는 ± 0.08 pH 단위 이내임을 알 수 있었다.

Table 2 Comparison of pH measured by glass electrode and pH calculated by equation (10) and (11)

pH*	λ_A 522	λ_{100} 466	λ_I 430	pH eq. 10	Δ pH	pH eq. 11	Δ pH
4.172	0.458	0.168	0.063	4.140	-0.032	4.169	-0.003
4.380	0.426	0.168	0.074	4.360	-0.020	4.387	+0.007
4.745	0.335	0.166	0.103	4.753	+0.008	4.785	+0.040
4.972	0.271	0.168	0.126	4.994	+0.022	5.015	+0.033
5.373	0.157	0.166	0.161	5.404	+0.031	5.425	+0.052
5.675	0.101	0.168	0.181	5.688	+0.013	5.696	+0.021
5.961	0.058	0.163	0.189	6.002	+0.041	6.017	+0.056
4.086	0.846	0.312	0.110	4.160	+0.074	4.073	0.013
4.382	0.761	0.310	0.138	4.434	+0.052	4.400	+0.018
4.996	0.479	0.309	0.238	5.031	+0.035	5.050	+0.054
5.318	0.316	0.309	0.290	5.352	+0.034	5.359	+0.041
5.924	0.117	0.308	0.352	5.962	+0.038	5.936	+0.012

* pH Measured by glass electrode at 20 °C. Ionic strength 0.005.

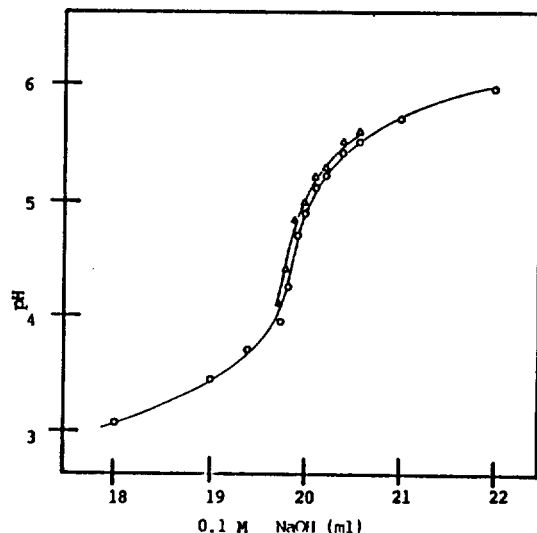


Fig. 3. Curve for the titration of 0.1 M H_3PO_4 with 0.1 M NaOH. ○: pH measured by glass electrode; △: pH calculated by equation (10).

0.1 M 인산 20.0 ml를 0.1 M NaOH 용액으로 중화 적정할 때 유리전극으로 측정된 pH와 지시약법으로 계산한 pH의 적정곡선을 비교하였다. 0.1 M 인산용액 20.0 ml를 0.1 M NaOH 19.6 ml로 중화시킨 후 유리전극으로 pH를 측정하고 여기에 지시약을 첨가하고 또 다시 유리전극으로 pH를 측정하였다. 이 전자와 후자의 pH 차이는 지시약이 용액의 pH를 변화시킨 것이다.

이 용액의 흡광도를 측정하여 흡광도법으로 pH를 계산하고 이 용액은 버린다음, 다시 인산 20.0 ml를 취하여 위와같은 방법으로 실험을 단계적으

로 시행하였다.

지시약의 첨가량이 등흡광점에서의 흡광도가 약 0.280 정도 되게 하였을 때 지시약의 첨가에 의한 용액의 pH 변화는 0.008 내지는 0.030 pH 단위 정도이었다.

지시약 첨가전에 측정된 pH와 흡광도법으로 계산한 pH에 대한 적정곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 원충능력이 적은 당량점 부근에서 유리전극으로 측정된 pH값과 지시약을 첨가하여 계산한 pH값과의 차이는 ± 0.06 pH 단위 정도이었다.

지시약 첨가량이 적을 때에는 원충능력이 적은 용액에서도 지시약법으로 pH 측정이 가능함을 알 수 있었다.

Fig. 3에서 유리전극으로 측정된 당량점과 지시약으로 측정된 당량점에 대한 0.1 M NaOH 소비량 차이는 0.03 ml로 적정오차는 0.15% ($0.03/20 \times 100 = 0.15$)로 매우 적어 정확한 당량점 측정이 가능함을 알 수 있었다.

중화적정을 할 때 지시약을 미리 첨가하고 흡광도법으로 pH 측정을 하면 지시약 첨가가 pH를 변화시키는 오차가 나타나지 않으므로 더욱 정확한 pH 측정이 가능하였다. 지시약에 에틸알코올 등의 첨가는 등흡광점 파장이 약간 변동되고 흡광도에도 영향을 미치므로 알코올 등의 첨가는 측정에 오차를 준다.

본 연구는 1988년도 문교부 기초과학 육성 연구 지원비에 의해 이루어 졌으며 당국에 감사의 뜻을 표합니다.

인용문헌

1. John W. Moor and Ralph G. Pearson, "Kinetics and Mechanism," 3rd Ed., p. 47, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1981.
2. R. C. Newman, Jr., W. Kauzman, and A. Zipp, *Phys. Chem.*, **77**, 2687 (1973).
3. 吉村壽人, "pH의理論と測定法," p. 65, 丸善, 東京, 日本, 1948.
4. 益子安, "pH의理論と測定," p. 62, 日本分析化學會, 東京, 日本, 1978.
5. G. L. Rober-Baldo, M. J. Morris, and R. H. Byrne, *Anal. Chem.*, **57**, 2564 (1985).
6. F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, "The determination of stability constants," p. 279, McGRAW-Hill, Inc. New York, U.S.A., 1961.
7. R. H. Byrne, R. W. Young, W. L. Miller, and J. *Solution Chem.*, **10**, 234 (1981).