

pH 측정 시스템의 표준화에 관한 연구

李華心* · 金明壽 · 李震讓 · 吳相協

한국표준과학연구원 전기화학그룹

(1998. 3. 16 접수)

Studies on the Standardization of pH Measurement System

Hwashim Lee*, Myungsoo Kim, Jinbok Lee, and Sanghyup Oh

Electrochemistry Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science, P.O.Box 102,

Yusong, Taejeon 305-600, Korea

(Received March 26, 1998)

요 약. $\text{pH} = -\log_{\text{aH}}$ 정의에서 pH는 단일 이온의 활동도항을 포함하므로 단지 측정의 방법만으로는 결정되어질 수 없고 근사법을 필요로 한다. 근사법에 의한 pH 측정은 수소전극과 은/염화은 전극을 사용한 액간 접촉이 없는 cell의 기전력 측정으로부터 이루어지는 방법이며, 이 과정을 통해 pH 값이 인증된 pH의 일차 표준 물질을 얻을 수 있다. 일반적인 pH 미터와 전극을 검정하는 데에는 인증된 pH 값을 가지는 표준 완충용액을 사용하므로 표준 완충용액의 pH 값 정확도는 실제 측정된 pH 값의 실효성을 제한할 수 있다. 본 연구에서는 정확한 pH의 측정을 위해서 pH 값을 인증할 수 있는 시스템을 구축하기 위한 제반의 연구를 수행하였으며, 이를 토대로 pH 1.6~12.5의 범위에 해당하는 완충용액의 pH를 0.005 pH 단위 이내의 불확도로 인증하였다.

ABSTRACT. Since the definition of pH, $\text{pH} = -\log_{\text{aH}}$, is based on a single ion activity, pH values can not be determined with measurement itself, but require an approximation method. They are derived from EMF measurement of a liquid junction free cell using hydrogen and Ag/AgCl electrodes. Primary standard materials with certified pH values can be obtained with this approximation method. Standard buffer solutions are used to calibrate pH meters. Thus the accuracy of the pH values of standard buffer solutions limits the reliability of measured pH values of sample solutions. To certify the pH values, we have established the system for the primary standard measurement and certified the pH of buffer solutions in the range of 1.6~12.5 pH unit within uncertainty of ± 0.005 pH unit.

서 론

오늘날 pH의 측정은 수 많은 실험실과 산업체 등에서 행해지고 있으며 대부분 pH 미터와 유리전극을 사용하여 측정한다. 그러나 pH의 측정이 일관성이 있고 측정된 값들 간의 상호 비교가 가능하기 위해서는 불확도(uncertainty)의 언급과 함께 측정된 pH 값이 실제로 pH 일차 표준물질과 관련되어 있어야 한다.¹

pH는 수소 단일 이온의 활동도항으로 정의되므로 직접적인 측정이 불가능하다. 그것은 이온이 양이온과 음이온의 짝으로 존재하고 홀로는 존재하지 않기 때문이다. 결국 pH는 정의에 가장 합당한 근사법으

로 측정하여야 한다.²⁻⁷ Nernst식에 의거하여 pH를 측정할 때에 기전력, 온도, 압력항은 직접적인 측정이 가능하지만, 활동도계수 계산시에 Bates-Guggenheim convention을 사용하므로 근사법에 의한 측정이 된다.⁸ 근사법에 의한 pH의 측정은 시간이 많이 소요되고 매우 정밀한 측정 장비가 요구되므로 주로 측정 표준기관에서 수행하고 있고, 일상적인 pH 측정은 근사법에 의해 pH 값이 인증된 표준 완충용액을 사용하여 pH 미터를 검정하여 측정한다.⁹⁻¹² 그러므로 측정된 pH 값의 불확도를 알기 위해서는 사용된 표준 완충용액의 pH가 어떠한 방법으로 얼마만큼의 불확도 범위내에서 인증된 값인지를 아는

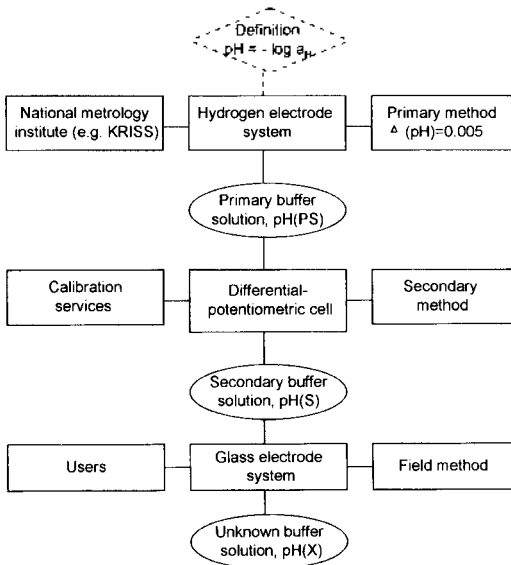


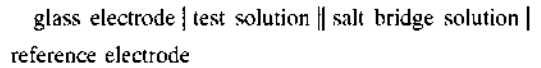
Fig. 1. Traceability chain of a measured pH(X) value to a primary standard pH(PS) value.

것이 중요하다. Fig. 1은 pH의 소급성(traceability)을 나타내는 것으로 시료용액의 pH 측정값이 pH 일차 표준물질에 어떻게 관련되어져 있는가를 설명하고 있다. pH 정의에 따라 액간 접촉이 없는 수소전극 시스템으로 pH 일차 표준물질이 인증되고, 이 일차 표준물질을 이용하여 differential potentiometric cell 과 시스템으로 이차 표준물질이 인증되며,¹³ 이 이차 표준물질로 사용자들은 유리전극을 교정하여 시료 용액의 pH를 측정하므로 pH 일차 표준물질을 인증하는 과정은 pH의 정확한 측정을 위한 기본단계가 된다. 그러므로 시료용액의 pH 값은 불확도의 언급과 함께 pH 일차 표준용액에 대해 소급성을 유지해야 한다. pH 일차 표준물질은 pH 2.5~11.5 사이에 해당하는 값을 가지며 액간 접촉이 없는 수소전극 시스템으로 pH 값이 인증되었을지라도 이 범위를 벗어나는 것은 이차 표준물질로 분류된다.^{14,15} 본 연구에서는 pH 일차 표준물질을 인증할 수 있는 액간 접촉이 없는 수소전극 시스템이 어떻게 제작, 구성 되었으며, 어떠한 방법으로 인증이 이루어졌는가를 설명하였다. 이를 토대로 pH 1.6~12.5에 해당하는 여러 가지 완충용액 즉, 0.05 몰랄 옥살산 삼수소칼륨 ($\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.05 몰랄 포탈산 수소칼륨 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), 0.025 몰랄씩의 인산 이수소칼륨 (KH_2PO_4) 및

인산 수소이나트륨(Na_2HPO_4), 0.025 몰랄씩의 탄산 수소나트륨(NaHCO_3) 및 탄산나트륨(Na_2CO_3) 그리고 포화 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)용액에 대해 5~50°C까지 5°C 간격으로 0.005 pH 단위의 불확도 범위내에서 pH 값을 인증한 결과를 얻었다.

이론

pH의 측정은 물리화학적 원리에 근거를 두고 있는 것으로서 비색법, 전도도법, 전위차법 등과 같은 여러가지 방법으로 측정할 수 있으나, 가장 간단하고 정확하며 널리 사용되고 있는 방법은 전위차법이다.³ 전위차법의 대표적인 것은 pH 미터-유리전극 시스템으로서 일반적으로 다음과 같은 cell 구성을 가진다.



여기서 \mid 는 상 경계, \parallel 는 액간 접촉을 나타내며, 이 cell의 측정된 기전력으로 부터 pH는 다음 식에 의해 계산된다.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = \frac{E - (E_{\text{pH}}^0 + E_j)}{RT \ln 10 F} = \frac{E - E_{\text{pH}}^0}{K} \quad (1)$$

여기서 a_{H^+} 는 수소이온의 활동도, E는 측정된 cell의 기전력, E_{pH}^0 는 사용된 전극의 형태와 온도, 압력에 따른 상수, E_j 는 액간 접촉 전위, F는 Faraday 상수(96487.309 C/mol), R은 기체상수(8.314510 J/mol·K), T는 절대온도, $K=(RT \ln 10)/F$, $E_{\text{pH}}^0 = E_{\text{pH}}^0 + E_j$ 를 나타낸다. 마지막 항 E_{pH}^0 은 정확히 산출될 수 없으므로 주어진 시스템에서 일정하다고 가정하면, pH 값을 알고 있는 표준 완충용액의 기전력을 먼저 측정한다음 동일한 시스템으로 시료용액의 기전력을 측정함으로써 그 차이값으로부터 다음 식에 의해 pH를 계산할 수 있다.

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E_X - E_S}{K} \quad (2)$$

여기서 pH(S), pH(X)는 각각 표준 완충용액과 시료용액의 pH 값이고 E_S , E_X 는 각 용액의 기전력을 나타낸다.

시료용액의 pH 값이 표준 완충용액의 pH 값과 차이가 크거나 시스템의 기전력 감응이 1 pH unit/($RT \ln 10/F$) volt의 이상적인 Nernstian 감응에서 벗어

난다면 두 개의 pH 표준 완충용액이 사용되어야 하고, 표준 완충용액들 간의 직선성을 가정할 때 두 개의 표준 완충용액 S1, S2의 기전력 E_{S1} , E_{S2} 를 측정함으로써 pH(X)는 다음 식에 의해 계산될 수 있다.

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S1) + \frac{E_X - E_{S1}}{E_{S2} - E_{S1}} [\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1)] \quad (3)$$

S1, S2 표준 완충용액은 pH(X)를 사이에 둔 가장 근접한 것으로 선택해야 하며, 선택한 표준 완충용액의 pH 값과 기전력값을 대입하여 pH(X)를 구할 수 있다.⁹⁻¹² 이렇듯 실제 시료용액의 pH는 표준 완충용액과 함께 측정하므로 표준 완충용액의 pH 값을 입증하는 과정이 선행되어야 한다. 표준 완충용액의 pH 값을 입증하기 위해서는 먼저 pH의 정의를 궁극적으로 측정 가능한 항목으로 만들어야 한다. pH 값을 입증하는 방법은 두가지가 있는데, 한 방법은 해리상수 K_a 를 이용하는 것이다.¹⁶ 약산 HA의 해리상수 K_a 는 알려져 있거나 독립적으로 측정할 수 있으며, 여기서도 활동도계수가 포함되어 있으나 이 경우에는 비율로서 포함되어 있어 상대적으로 측정 불확도가 감소되는 면이 있다.

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_A}{a_{HA}} = \frac{a_H^+ m_A \gamma_A}{m_{HA} \gamma_{HA}} \quad (4)$$

여기서 m 은 구성종의 몰랄농도, γ 는 이온종의 활동도계수이며 pH는 다음과 같이 표현된다.

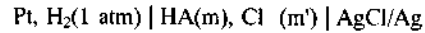
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{m_A}{m_{HA}} + \log \frac{\gamma_A}{\gamma_{HA}} \quad (5)$$

활동도계수는 다음의 Extended Debye-Hückel식에 의해 계산한다.

$$\log \gamma = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} + bI \quad (6)$$

여기서 z_i 는 이온종의 하전수, I 는 이온세기(=1/2 $\sum \alpha m_i z_i^2$, α =해리도), A와 B는 용매의 유전상수와 온도에 따른 상수, a_i 는 이온크기 매개변수, b 는 조정 매개변수이다.

pH를 입증하는 다른 방법은 K_a 에 대한 정보없이 Harned cell이라 불리는 액간 접촉이 없는 갈바니 전지^{2,3}를 이용하는 것으로 갈바니 전지의 구성은 아래와 같이 이루어지며,



수소 1기압에서 이 cell의 기전력은 다음 식과 같이 주어진다.

$$E = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT \ln 10}{F} \log(m_H m_{\text{Cl}} \gamma_H \gamma_{\text{Cl}}) \quad (7)$$

여기서 E는 측정된 기전력이며, $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ}$ 는 은/염화은 전극의 표준전위값이다. 위 (7)식에서 알려진 모든 항을 오른쪽으로 이항하여 정리하면 다음과 같이 나타난다.

$$-\log a_{H^+} \gamma_{\text{Cl}} = \frac{F(E - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ})}{RT \ln 10} + \log m_{\text{Cl}} \quad (8)$$

정의에 의해 $m_{\text{Cl}} \rightarrow 0$ 이면 $\gamma_{\text{Cl}} \rightarrow 1$ 이므로, 식 (8)의 오른쪽 항을 m_{Cl} 에 대해 도시하여 $m_{\text{Cl}}=0$ 까지 외삽하였을 때의 절편값으로부터 극한값 $-\log(a_{H^+} \gamma_{\text{Cl}})_{m_{\text{Cl}} \rightarrow 0}$ 을 얻을 수 있다. 이 극한값으로부터 아래 식에 의해 pH를 구할 수 있다.

$$\text{pH} = -\log(a_{H^+} \gamma_{\text{Cl}})_{m_{\text{Cl}} \rightarrow 0} + \log \gamma_{\text{Cl}} \quad (9)$$

여기서 $\log \gamma$ 는 식 (6)으로부터 구할 수 있다. 식 (6)은 1 몰랄농도의 강전해질에 대해서도 잘 맞는 것으로 증명되었으므로 1 몰랄농도 이하의 완충용액을 사용하는 pH의 측정에도 적용가능하다. 이온세기가 감소함에 따라 식 (6)의 마지막 항은 거의 무시할 정도이고 a 의 영향도 감소된다. Bates-Guggenheim은 0.1 몰랄농도 부근의 이온세기에서 Ba_1 의 값을 1.5로 정해 주므로서 아래와 같은 Bates-Guggenheim convention을 제창하였다.⁸

$$\log \gamma = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} \quad (10)$$

이는 실제로 Ba_1 값이 10% 변해도 pH의 최종값에 미치는 영향이 0.005 pH단위 이하이다. Bates-Guggenheim convention의 적용으로 0.1 몰랄농도 이하인 완충용액의 pH 값 인정이 0.005 pH 단위 이하의 불확도 범위내에서 가능하게 되었다. 결국 식 (10)의 값을 식 (9)에 대입함으로써 완충용액의 pH를 구할 수 있다. pH 값의 신뢰성은 국제적인 비교를 통해서 입증되므로 pH 인증시스템을 갖춘 각 나라들이 동일한 시료에 대해 pH 값을 인증하여 상호 비교하므로서 pH 값의 정확성 및 시스템의 안정성을 평가한

다.¹⁷ 본 연구에서는 액간 접촉이 없는 갈바니 전지를 이용하는 방법으로 실제 pH 값을 입증하여 미국 NIST의 인산염 SRM과 인증값을 상호 비교하였다.

실 험

액간 접촉이 없는 갈바니 전지 용기

기전력 측정을 위해 특별히 고안된 Fig. 2의 용기는 크게 수소가스의 유입 및 포화기부분, 수소전극 부분, 은/염화은 전극부분으로 이루어져 있다. 이 용기는 19/38의 갈아맞춘 연결관과 잠금꼭지를 사용하여 본 연구원 초자실에서 제작하였다. 수소전극 앞쪽에 부착된 세개의 관이 포화기이며, 수소에 의한 완충용액의 농도변화를 방지하기 위해 수소를 물로 포화시키는 역할을 한다. 수소전극의 윗 부분에 부착된 것이 수소기체의 출구 부분이고, 은/염화은 전극의 윗 부분에 부착된 것이 시료 주입 부분이다. 공기 중의 산소에 의한 기전력 변화를 없애기 위해 시료용액을 주입하기 전에 아르곤 기체를 흘려주어 용기 내부를 비활성 분위기로 만들어 주었으며, 수소전극으로 들어가는 수소가 은/염화은 전극으로 들어가지 못하도록 특별히 고안하였다. 수소의 흐름은 1초에 1~2 방울씩 흐르도록 조절하였다.

전 극

수소전극용 물질로는 백금전극을 사용했으나 0.05 몰랄 프탈산 수소칼륨 용액에서는 이 물질이 백금표면에서 수소에 의해 환원되므로 팔라듐전극을 사용했다.^{18,19} 크기 13×7 mm, 두께 0.1 mm의 백금판(Aldrich, 99.99%)을 직경 0.7 mm, 길이 170 mm의 백금(회성금속, 99.9%)선에 용접한 후, 이를 직경 6 mm, 길이 160 mm의 연질유리관에 봉합하여 유리관전극을 제작하였다. 연질유리와 경질유리는 열팽창계수가 달라 초자가공으로는 붙일 수 없으므로, 19/38 크기의 갈아맞춘 연결관에 직경 10 mm의 관을 아래에 붙여 viton O-ring을 백금전극 유리관과 갈아맞춘 연결관 사이에 끼워서 두 유리관을 서로 연결하였다. 이로써 전극의 길이를 자유롭게 조절할 수 있게 하였으며, 백금전극 유리관과 갈아맞춘 연결유리관 윗 부분에 폴리프로필렌 뚜껑을 꽂아 전극 위치를 고정시켰다. 전체적인 전극의 형태는 Fig. 2의 전극부분에 나타난 바와 같다.

백금전극은 백금혹을 표면에 전해석출 시키기 전

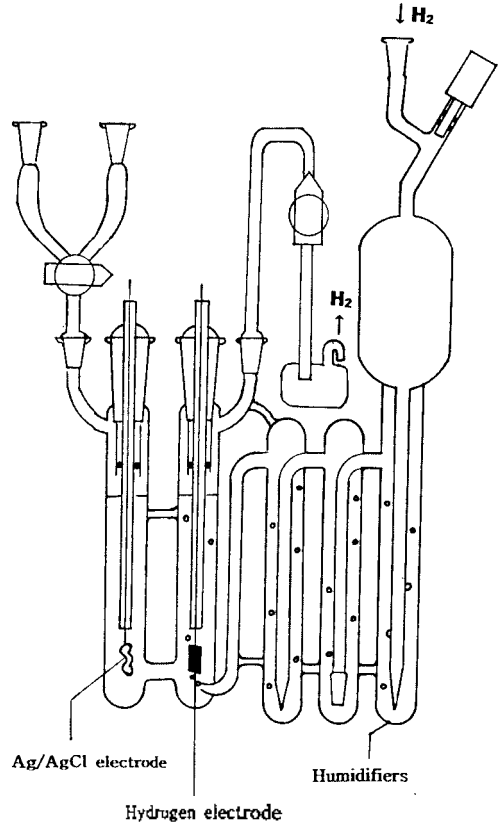


Fig. 2. Galvanic cell without liquid junction.

에 뜨거운 50% 왕수(염산:질산:물=3:1:4)에 담가 씻은 후, 16몰 질산에 씻고 증류수로 헹구었다. 또 표면의 산화물을 제거하기 위해 0.01 몰 황산용액에서 환원시킨 다음, 곧바로 전해석출 과정을 시행하였다. 전해석출 용액은 3.5%(w/v) 염화백금(IV)수소산(Aldrich A.C.S reagent)과 0.005%(w/v) 삼수화 아세트산납(Aldrich, 99.99%)용액으로 삼수화 아세트산납은 백금혹이 표면에 잘 전해석출되게 하기 위해 넣었다. 전해석출에 사용한 H자 용기는 중간부분을 fritted glass 격리막으로 격리하여 이온은 서로 통과하되 산화전극에서 발생한 염소기체가 백금전극에 직접 닿지 않도록 하였다. 제작조건은 최적 조건을 확립하기 위해 여러 조건으로 실험한 후에, 처음에는 30 mA/cm²의 전류밀도로 384초간 전해석출하고 다음 40 mA/cm²의 전류밀도로 72초간 전해석출하여 매끈하고 완전히 검게 도금하였다. 도금이 완료된 전극은 증류수로 씻은 다음 산소를 제거한 증류수 용기내에 보관하였다.

은/염화은 전극은 열-전해방법으로 전극을 제작하였다.^{20,21} 전극의 몸체 부분은 백금전극과 동일하게 제작하였고 전극물질층을 이루는 tip 부분만 따로 제작하여 용접하여 연결하였다. 은/염화은 전극 제작에 사용된 산화은은 제조 후 효과적인 세척을 위해 속슬레 추출기를 사용하였다. 먼저 직경 0.5 mm의 백금선을 폭 2 mm, 길이 7 mm의 나선형이 되도록 두세번 감은 후, 산화은과 물로 이루어진 반죽을 나선형 부분의 백금선 위에 두텁게 도포한 다음, 전기로에 넣어 100°C에서 1시간, 500°C에서 10분간 열처리하여 산화은 전부가 다공성의 은이 되도록 하였다. 열처리 후 무게를 측정하여 표면에 입혀진 은의 무게가 150~200 mg 정도가 되도록 이 과정을 반복하였으며, 제작된 은전극은 전기분해를 위해 건조용기에 보관하였다. 전기분해용 용기에 아르곤을 흘려 주면서 동일한 모양의 백금 대전극을 꽂아 1몰 염산(99.999% 순도)용액에서 10 mA의 전류로 전체 은 무게의 17%가 염화은이 되도록(전류효율을 100%로 가정) 전기분해하였다. 제작된 전극은 증류수로 씻은 다음 상호 비교하여 전극의 안정성 여부를 결정하기 위해서 0.05몰 염산용액에 담가서 방치하였다.

수소 정제 장치

수소는 물을 전기분해하여 제조한 시중의 고순도 기체를 구입하여 사용하였다. 수소 속에 포함된 미량의 산소와 이산화탄소의 불순물을 제거하기 위해 Altech사로부터 Carbon Dioxide Absorber, Oxy-purge N. Indicating oxy-trap칼럼을 구입하여 사용하였으며, 칼럼을 통과한 수소는 유량 조절밸브를 통해 12개의 수소전극 용기로 들어가도록 조절장치를 설치하였으며 연결관은 스테인레스 스틸관을 사용하였다.

항온 시스템

pH는 온도에 따라 그 값이 변하므로 온도에 따른 기전력 측정시 정확한 온도를 유지할 수 있는 항온 시스템이 필요하다. 본 연구에서는 10 mK의 안정도를 갖는 항온조(Haake, N8-C26 controller, EK30 cooler)를 사용하였으며, 항온조 내에는 물을 채워 실험하였다. 열손실을 방지하기 위해 항온조 내벽에 유리섬유를 넣어 외부와의 열 손실을 차단하였으며, 공기와의 접촉을 최소한으로 줄이기 위해 뚜껑 겸 동시에 6개의 cell을 항온조에 설치할 수 있는 고정

대를 제작하여 전 온도 범위에 걸쳐 7 mK 이내의 안정한 열평형이 가능하게 하였다. 12개의 시스템을 동시에 실험할 수 있도록 항온조 2조를 사용하였으며, 온도 측정은 2 mK의 정확도를 갖는 thermistor module(Hart Scientific, model 1560 black stack)과 3 mK의 정확도를 갖는 four-wire thermistor standard probe (Hart Scientific, Serial no. 1077)를 사용하여 측정하였다. 실험시 온도 변화는 항온조 자체내에 있는 온도 프로그램 모듈을 사용하여 조절하였다.

측정 시스템

전지의 기전력 측정을 위해 입력 저항이 10 GΩ 이상인 digital multimeter(Fluke 8505A)를 사용하였으며, 우리 연구원의 전기실에서 5 μV이내의 정확도로 교정하여 사용하였다. 12개의 cell을 차례로 측정하기 위하여 스위치 시스템(Keithley 7001 switch system, 7011S switch card)을 사용하였으며, 온도차에 의한 열기전력 변화를 최소화하기 위해 각 cell과의 연결을 위한 터미널과 집계는 모두 구리로 된 것을 사용하였고, 선도 접지선 망으로 차폐된 삼중 동축 케이블을 사용하였다. 대기압은 ±0.15 mbar의 정확도를 갖는 디지털 기압계(Druck DPI 141)를 우리 연구원 압력실에서 교정하여 사용하였다. 전지의 기전력, 온도, 대기압을 자동 측정하기 위해 각 기기를 IEEE 488 interface(GPIB, National Instruments)로 컴퓨터와 연결하여 Visual Basic으로 자동 측정 프로그램을 제작하였다. 모든 측정은 5분 간격으로 하였다. pH의 인증을 위한 시스템의 전체적인 구성은 Fig. 3과 같다. 수소정제 장치로부터 cell로의 연결선은 각 cell로 유입되는 수소 흐름관을 표시하고, thermistor로부터의 연결선은 온도 probe를 표시하고 switch system으로부터의 연결선은 각 cell의 기전력을 측정하는 선을 나타낸 것이다.

용액 제조

프탈산 수소칼륨(KHC₈H₄O₄, Aldrich, A.C.S. reagent, 99.95-100.05%), 인산 이수소칼륨(KH₂PO₄, Aldrich, A.C.S. reagent, 99+%), 인산 수소이나트륨(Na₂HPO₄, Aldrich, A.C.S. reagent, 99+%)은 사용하기 전에 110°C에서 2시간 건조하였고, 탄산나트륨(Na₂CO₃, Aldrich, A.C.S. reagent, 99.95-100.05%)은 275°C에서 2시간 건조하였으며, 옥살산 삼수소칼륨(KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O, Fluka, ≥99.5%), 탄산수소나트륨(NaHCO₃, Aldrich, A.C.S. reagent, 99.7%), 탄산칼

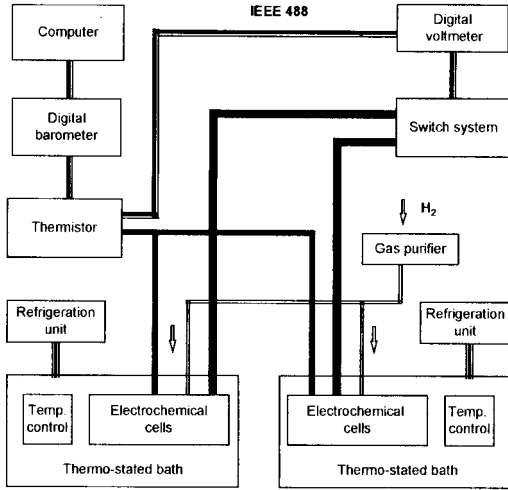


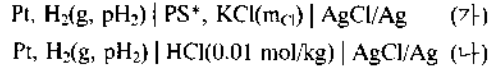
Fig. 3. Block diagram for pH measurement system.

습(CaCO₃, Aldrich, A.C.S reagent) 등은 건조하지 않고 그대로 사용하였다. 이들 염은 정제 과정 없이 그대로 사용하였고, 염의 무게는 공기중에서 측정하였으며 순도에 따른 보정을 하여 주었다. 염은 전도도가 2 μS/cm 이하이고 이산화탄소를 제거한 증류수에 녹여 몰랄농도로 용액을 제조하였다. 이산화탄소를 제거한 물은 약 10분간 끓인 후 soda-lime 트랩을 달아 식혀서 제조하였다. 염화칼륨(KCl, Aldrich, 99.99%)은 500 °C에서 4시간 건조하여 공기중에서 무게를 측정했다. 탄산칼슘은 포화 수산화칼슘 용액을 제조하기 위한 출발 물질로 다음의 과정으로 용액을 제조하였다. 약 7.5 g의 탄산칼슘을 백금 도가니에 넣고, 1000 °C 전기로에서 1시간 동안 열처리한 다음 건조용기 안에서 식힌다. 식힌 후 교반하면서 100 mL의 증류수에 천천히 탄산칼슘을 넣는다. 현탁액을 끓인 후 식혀서 중간 다공성의 유리거르개로 거르고, 걸러진 수산화칼슘을 110 °C 오븐에서 건조한다. 이때 얻어진 약 5 g의 수산화칼슘을 잘게 부수어 폴리에틸렌병에 넣고, 증류수 1000 g을 넣어 25 °C 항온에서 녹여 포화시킨다. 완전한 포화용액을 만들기 위해 약 1주일간 항온을 유지한다. 다음 포화 용액을 중간 다공성의 유리거르개로 걸러서 제조하였다. 포화 수산화칼슘 용액을 제외한 다른 용액은 몰랄농도의 용액을 제조하는 일반적인 원칙을 따랐으며, 완전한 용해를 위해 제조후 하루가 경과한후 실험하였다. pH를 정확히 측정하기 위해서는 농도가 정확한 염산용액이 필요한데, 이 용액은 은/염화

은 전극의 표준전위를 측정하는데 사용된다. 0.01몰랄 염산(Aldrich, 99.999%)용액을 만들기 위해 염화는 무게정량법을 사용하였다.²²

pH 인증시험

pH 인증시 사용한 12개의 전지는 다음과 같이 (가), (나) 두 부류로 나누어진다.



*primary standard

(가)는 pH 측정을 위한 전지로서 염화칼륨의 농도에 따라 세 종류로 나누어진다. 염화칼륨의 농도는 0.005, 0.010, 0.015 몰랄씩이었으며, 시료는 동일한 용액을 2개씩 만들어 동시에 실험하므로써 시료 제조상의 오차를 함께 고려하도록 하였다. 각 농도마다 3개씩 모두 9개의 전지 시스템이 사용되었으며, 이 전지의 기전력은 Nernst식에 따라 다음과 같이 주어진다. 이 식은 알의 식 (7)에서 압력의 영향을 고려해 준 것이다.

$$E = E_{Ag/AgCl}^{\circ} - \frac{RT \ln 10}{F} \log(m_{H_2} \gamma_{H_2} m_{Cl} \gamma_{Cl}) + \frac{RT \ln 10}{2F} \log \frac{p_{H_2}}{p^{\circ}} \quad (11)$$

(나)는 은/염화는 전극의 표준전위 측정을 위한 것으로 3개의 전지 시스템이 사용 되었다. pH 인증시 수소의 압력은 완전히 1기압으로 할 수 없으므로 다음 식에 따라 보정을 해 주어야 한다.

$$p_{H_2} = P - p_{H_2O} + \frac{0.4h}{13.6} \quad (12)$$

여기서 P는 대기압, p_{H₂O}는 mmHg 단위의 수증기압, h는 전극이 용액속에 잠긴 깊이, 즉 전극 중간 부분부터 용액 표면까지의 높이를 mm 단위로 나타낸 것이다. pH 인증시험의 절차는 다음과 같다.

① 은/염화는 전극의 표준전위 측정

은/염화는 전극의 표준전위는 식 (11)로부터 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$E_{Ag/AgCl}^{\circ} = E + \frac{2RT \ln 10}{F} \log(0.01 \gamma_{\pm}) - \frac{RT \ln 10}{2F} \log \frac{p_{H_2}}{p^{\circ}} \quad (13)$$

여기서 γ_±는 0.01 몰랄 염산용액의 평균 이온활동

도 계수이며 온도에 따라 그 값이 변하고 25 °C에서는 0.9042이다.²³

② Acidity function의 결정

식 (11)은 acidity function을 나타내는 다음 식으로 재정리할 수 있다.

$$-\log(a_{\text{H}^+}\gamma_{\text{Cl}^-}) = \frac{F(E - E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ})}{RT \ln 10} + \log m_{\text{Cl}^-} - 0.5 \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\circ}} \quad (14)$$

Acidity function을 결정하기 위해 세 종류의 염소 이온 농도($m_{\text{Cl}^-}=0.005, 0.010, 0.015$ 몰랄)로 이루어진 표준 완충용액을 제조하여 각각에 대해 기전력을 측정하였다.

③ Acidity function의 $m_{\text{Cl}^-}=0$ 까지의 외삽

실제 완충용액의 pH 값은 염소이온이 포함되어 있지 않은 상태의 값이므로, ②에서 구한 acidity function 값을 염소이온 농도에 대해 도기한 다음 최소자승법으로 $-\log(a_{\text{H}^+}\gamma_{\text{Cl}^-})_{m_{\text{Cl}^-}=0}$ 값을 구한다.

④ 염소이온의 활동도계수 산출

pH 값을 결정하기 위해서는 염소이온의 활동도계수 γ_{Cl^-} 를 구해야 한다. 염소이온의 활동도계수는 전해이온의 세기가 염소이온을 첨가하지 않은 경우의 이온의 세기와 같다고 가정하여, 앞의 식 (10)의 Bates-Guggenheim convention을 사용하여 계산하였다. 이온세기 I는 각각의 완충용액에 대하여 계산하였고, Debye-Hückel 상수 A값은 문헌에 알려진 값을 사용하였다.²⁴

⑤ pH 값의 산출

최종적으로 다음식에 따라 pH를 계산하였다.

$$\text{pH}(S) = -\log(a_{\text{H}^+}\gamma_{\text{Cl}^-})_{m_{\text{Cl}^-}=0} + \log(\gamma_{\text{Cl}^-})_{m_{\text{Cl}^-}} \quad (15)$$

결과 및 고찰

pH 값의 인증시 측정해야 할 물리적 항목은 각 cell의 기전력과 온도, 대기압이다. 실제로 수소 압력을 측정해야 되지만 수소 압력은 대기압으로부터 보정되므로 결국 대기압을 측정하는 것이다. 대기압은 실험 조건에 관계없이 실험 환경을 측정하는 것이므로 측정 장비에 의해 정확도가 좌우된다. 대기압은 항상 조금씩 변하고, Nernst식으로부터 기전력을 수소 압력항에 대해 편미분하였을 때 기전력은 압력에 의해 1.7×10^{-5} V/mmHg의 감응을 나타내므로 가능한 정밀한 측정을 위해 일정시간 간격으로 계속

모니터링하여 측정 시간대에 해당하는 대기압을 평균하여 pH 산출시 사용하였다.

온도는 온도계와 항온조의 안정성에 의해 정확도가 좌우되므로, 앞서 실험에서 언급했듯이 정밀한 정확도를 가지는 온도계와 항온조를 사용했으며, 항온을 유지할 수 있는 보완장치를 한후 온도를 계속 모니터링하여 측정 시간대에 해당하는 온도를 평균하여 표준편차를 구했을 때 측정하고자 하는 온도에서 약 7 mK의 편차만을 나타내었다.

기전력은 multimeter와 전극에 의해서 정확도가 좌우되므로 안정한 전극의 제작이 중요하다. 백금전극은 표면이 매끈하고 완전히 검게 백금흑이 전해석출되었을 때가 가장 바람직한 형태이다. 백금흑의 전해석출은 동일한 전기량을 흘려 주어도 전류밀도에 따라서 전극 표면의 매끈한 정도와 검은색의 상태가 다르므로, 최적의 전해석출 조건을 정하기 위하여 전류밀도를 변화시켜 가면서 전해석출 실험을 실시하였다. 전류밀도를 30, 40, 50, 60 mA/cm²으로 변화시켜 가면서 동일한 전기량을 흘려주어 각각의 표면 상태를 비교하였다. 전착시 전류밀도가 40 mA/cm² 이상으로 높으면 완전히 검게 잘 전착되는 반면 표면이 거칠게 되고, 전류밀도가 30 mA/cm²로 낮으면 전착이 매끈하게는 되나 완전히 검게 되지는 않았다. 이러한 점을 감안하여 본 연구에서는 처음에는 낮은 전류로 전착하여 표면을 매끈하게 한 다음, 나중에 높은 전류로 전착하여 표면을 완전히 검게 만드는 2단계의 방법을 취하였다. 즉 흘려주어야 할 전체 전기량의 80%는 30 mA/cm²의 전류밀도로, 20%는 40 mA/cm²의 전류밀도로 하여 표면이 매끈하고 검게 전착되도록 하였다. 본 연구에서 제작한 조건은 처음에는 30 mA/cm²의 전류밀도로 384초간 전착한 다음, 40 mA/cm²의 전류밀도로 72초간 전착하여 매끈하고 완전히 검게 도금하였다. 이렇게 제작된 모든 전극은 전극간에 $\pm 5 \mu\text{V}$ 이내의 전위 편차만을 나타내었다.

안정한 은/염화은 전극의 제작을 위해서는 전극 제작의 출발물질인 산화은(Ag₂O)의 불순물 제거와 은전극의 전기분해시 분위기와 전극의 전조가 중요하다. 산화은은 일정 당량의 질산과 수산화나트륨으로부터 제조되는데 이때 이온성 불순물이 공침되어 불순물로 존재한다. 이온성 불순물은 전극의 안정도에 직접적인 영향을 미치므로 이를 제거하기 위

해 전도도 측정용 물로 여러번 세척해야 한다. 세척 하면서 세척액의 전도도를 측정하여 산화은의 용해도로 인한 전도도 값만을 나타낼 때까지 세척해야 한다. 상온에서 산화은의 용해에 의한 전도도는 1×10^{-5} S/cm인데 실제로 세척액의 전도도가 3×10^{-5} S/cm 부근에서 안정값을 나타내므로 이 전도도 값 이하를 나타내면 완전한 세척이 이루어졌다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 불순물의 용해를 용이하게 하기 위해 전도도 측정용 물의 온도를 높여 자석젓개를 사용하여 세척했으며, 약 40회 이상 세척한 후부터 3×10^{-5} S/cm의 전도도를 나타내었다. 이러한 세척은 실험상 어려가지로 어려움이 있어 또다른 방법으로 속슬레 추출기를 사용하여 이온성 불순물을 추출하였다. 약 1주일간 추출한 후의 세척액의 전도도가 2.8×10^{-5} S/cm을 나타내었으므로 이 방법을 주로 사용하였다. 세척한 후 이를 은/염화은 전극제작의 출발물질로 사용하였다.

안정한 은/염화은 전극 제작을 위해서는 또한 다공성 은전극을 전기분해할 때 분위기와 은전극의 건조가 중요하다. 다공성 은전극은 공기중의 수분을 잘 흡착하며 이러한 전극은 전기분해시 전류효율이 떨어져 안정한 전극을 제작할 수 없다. 건조용기안에 보관했음지라도 무게측정 등으로 공기중에 오래 노출된 은전극으로 은/염화은 전극을 제작한 경우 전극들간에 $\pm 30 \mu\text{V}$ 내외의 큰 전위 편차를 보였다. 가능한한 전기분해 직전에 200°C 에서 2시간 건조하는 것이 바람직하며, 잘 건조된 전극일지라도 전기분해시 분위기에 의해서도 서로 다른 안정도를 나타내었다. 전극을 건조한 후 아르곤 분위기에서 제작한 것과 공기중에서 제작한 전극들 간의 전위 편차를 상호 비교한 결과, Fig. 4에 나타난 것처럼 아르곤 분위기에서 제작한 경우 좋은 안정성을 보였다. 아르곤 분위기에서 제작한 전극은 대부분 $\pm 5 \mu\text{V}$ 내외의 안정된 편차를 보인 반면, 공기중에서 제작한 전극은 상대적으로 큰 편차를 보였다. 제작후 본 연구에서는 은/염화은 전극들간의 전위 편차가 $10 \mu\text{V}$ 이내인 것들만 선택하여 사용하였으며 이 전극들의 표준전위 분포는 25°C 에서 $0.22251\text{--}0.22258$ V의 분포를 나타내었다. 이렇게 시스템을 구축한 뒤 pH 인증시험을 실시하였다. 인증시 완충용액이나 0.01몰랄 염산용액으로 채워진 전자의 기전력은 온도가 평형에 도달하면 30분내에 안정한 기전력을 나타내었으

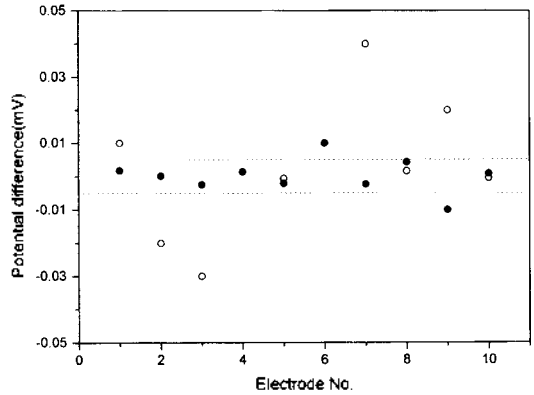


Fig. 4. Result of intercomparison of the Ag/AgCl electrodes made under different conditions. ● argon, ○ air.

며, 이때부터 1시간에 $5 \mu\text{V}$ 이내만 변하는 안정함을 보였다. 약 $60 \mu\text{V}$ 의 기전력이 0.001 pH 단위 만큼의 영향을 미치므로 이것은 충분한 평형상태에 도달한 것을 의미하며, 2시간 동안 측정하여 마지막 1시간의 결과를 pH 인증에 사용하였다. 모두 12개의 cell 가운데 3개는 은/염화은 전극의 표준전위 측정시 사용하고 9개의 cell은 완충용액의 기전력 측정에 사용되었으므로, 한꺼번에 3개의 시료에 대한 pH를 동시에 측정할 수 있었으며, 3개의 cell로 측정한 은/염화은 전극의 표준전위 평균값을 pH 값 산출시 사용하였다. 먼저 본 연구에서는 구축한 시스템의 안정성 및 정확성을 확인하기 위해 미국 NIST로부터 pH 값이 인증된 인산염 SRM을 구입하여 인증시험을 실시하였다. 인증시 0.005, 0.010, 0.015 mol/kg의 염소이온 농도에 대한 acidity function값으로부터 염소이온의 농도가 0일 때의 acidity function값을 최소자승

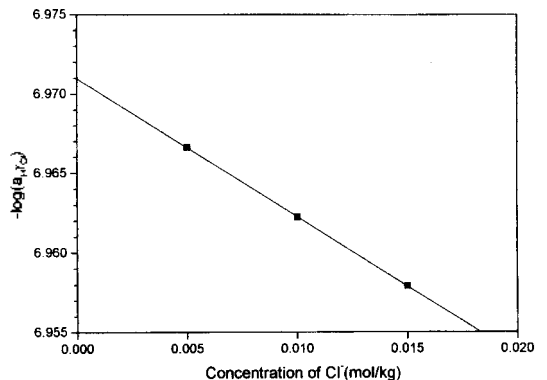


Fig. 5. Extrapolation of acidity function to zero concentration of Cl^- .

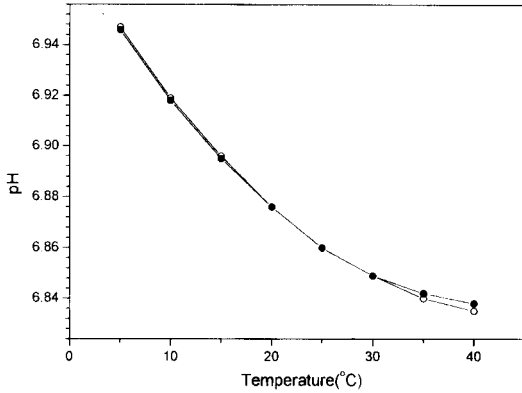


Fig. 6. Comparison of certified pH values of 0.025 molal potassium dihydrogen phosphate and disodium hydrogen phosphate solution. ○ certified in KRIS, ● certified in NIST.

범으로 외삽하여 구하는 과정을 Fig. 5에 나타내었다. 외삽한 직선의 상관계수 r 은 좋은 직선성을 나타내었으며 동시에 실험한 각 용액에 대해서도 전 온도 범위에서 대부분 $0.99 \leq r \leq 1$ 을 나타내는 좋은 직선성을 이루었다.

본 연구에서 인증한 값과 NIST에서 인증한 값을 Fig. 6에 나타내었는데, 이는 3회 실험한 결과를 평균한 값이다. 결과에 나타난 것처럼 본 연구에서 인증한 값과 NIST에서 인증한 값과는 잘 일치하였으며, 이때 NIST에서 인증한 pH 값과 본 연구에서 인증한 pH 값의 불확도는 0.005 pH 단위이다. 이 결과로부터 본 연구에서 구축한 시스템의 안정성과 정확성을 확인할 수 있었으며, 아울러 간접적인 국제비교도 할 수 있었다. 이 시스템을 사용하여 pH 1.6~

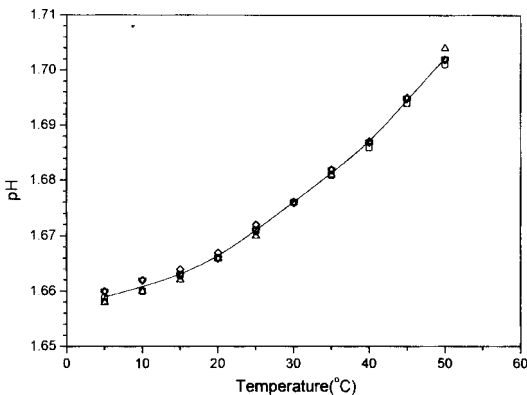


Fig. 7. Certified pH values of 0.05 molal potassium hydrogen phthalate and disodium hydrogen phosphate tetroxalate solution with temperature.

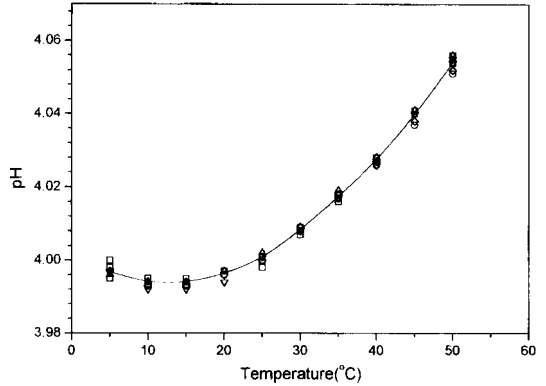


Fig. 8. Certified pH values of 0.05 molal potassium hydrogen phthalate solution with temperature.

12.5의 범위에 해당하는 여러 완충용액에 대해 pH 인증시험을 실시하였다. 같은 종류, 같은 농도의 완충용액이라도 시약의 제조회사, 순도, lot번호에 따라 약 0.01 pH 단위까지의 차이를 나타낼 수 있으므로 pH 일차 표준물질의 pH 값은 동일한 시료에 국한된다. 0.05몰랄 옥살산 삼수소칼륨 용액에 대한 인증시험을 실시하여 Fig. 7에 6회 측정된 값을 나타내었으며, 선은 각 온도에서 평균값에 해당하는 값을 연결한 것이다. Fig. 8과 9에 0.05몰랄 프탈산 수소칼륨 용액과 0.025몰랄식의 인산 이수소칼륨 및 인산 수소이나트륨 용액의 pH 인증결과를 나타내었다. 이 물질들은 pH 일차 표준물질로 사용되고 pH 표준용액 가운데 가장 일반적으로 사용되어지고 있다. Fig. 10에 0.025몰랄식의 탄산 수소나트륨 및 탄산나트륨 용액의 pH 인증결과를 나타내었다. 이 용

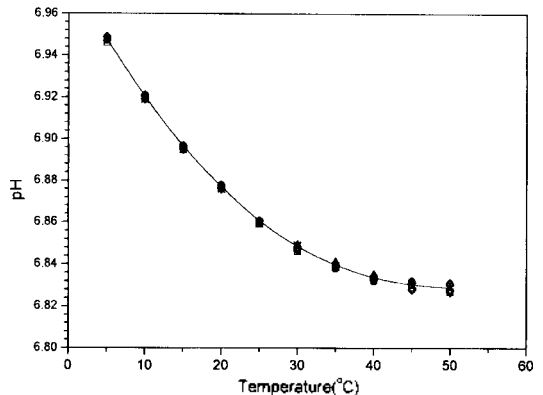


Fig. 9. Certified pH values of 0.05 molal potassium hydrogen phthalate and disodium hydrogen phosphate solution with temperature.

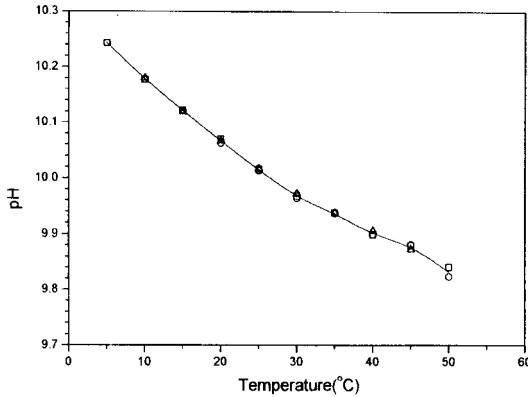


Fig. 10. Certified pH values of 0.025 molal sodium bicarbonate and sodium carbonate solution with temperature.

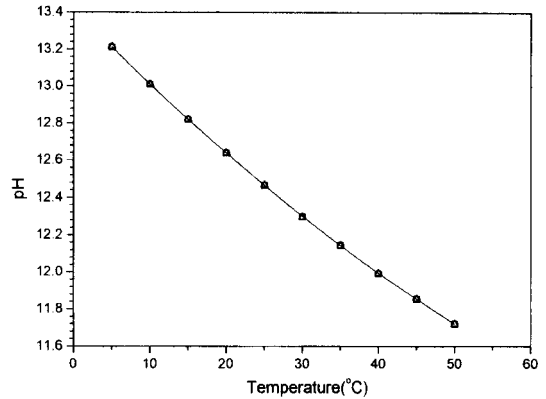


Fig. 11. Certified pH values of saturated calcium hydroxide solution (at 25 °C) with temperature.

액은 공기중의 이산화탄소를 잘 흡수하므로 공기중의 노출은 가능한한 피해야 하며, 또한 기전력 측정 시 계속 측정값이 drift하는 경향이 있으므로 다른 완충용액에서 측정할 것처럼 온도를 단계적으로 변화시켜 가면서 실험을 계속할 수가 없었다. 따라서 본 연구에서는 각 온도에 대해서 따로 측정하였으며, 특히 30°C 이상의 고온에서는 상온 이하의 값에 비해 상대적으로 불안정하였다. 그렇지만 이 용액들에 대해서도 염소이온 농도가 0일 때의 acidity function 값을 최소자승법으로 외삽하여 구할 때 직선의 상관 계수 r은 동시에 실험한 각 용액에 대해 전 온도 범위에서 대부분 $0.98 \leq r \leq 1$ 을 나타내는 좋은 직선성을 이루었다. 지금까지 인증한 4종류의 완충용액에 대한 pH 인증값은 0.005 pH 단위 이내의 불확도를

가지며 불확도는 ISO guide에 따라 산출한 것이다.²⁵ 포화 수산화칼슘 용액에 대한 인증 결과는 Fig. 11에 나타내었다. 포화 수산화칼슘 용액의 pH 값 불확도는 0.02 pH 단위인데 이는 시간에 따라 포화도가 다르기 때문이다. 과량의 수산화칼슘을 넣은 후 1일 경과 후의 pH 값은 포화용액에 비해 약 0.02 pH 단위의 차이를 보이고, 2일 후에는 약 0.01 pH 단위의 차이를 보이므로, 완전한 포화용액을 제조하기 위해 약 1주일의 시간이 소요된다. 실제 Fig. 11에서 나타난 것처럼 6회 측정된 값은 거의 완전한 일치치를 이루고 있으므로 완전한 포화용액을 제조하므로 불확도의 값을 줄일 수 있다. 일반적인 pH 측정용 유리전극의 액간 접촉 전위는 pH 2.5~11.5 사이에서 보다 pH 2.5 이하와 pH 12 이상에서 더 큰 변화성을 가지므

Table 1. pH values of buffer solutions certified in KRISS

Temp. (°C)	0.05 molal potassium tetroxalate	0.05 molal potassium hydrogen phthalate	0.025 molal phosphate buffer ^a	0.025 molal carbonate buffer ^b	calcium hydroxide (saturated, at 25 °C)
5	1.660	3.999	6.947	10.243	13.21
10	1.661	3.995	6.919	10.177	13.01
15	1.663	3.994	6.896	10.119	12.82
20	1.666	3.996	6.876	10.167	12.64
25	1.671	4.001	6.860	10.015	12.47
30	1.676	4.008	6.849	9.968	12.30
35	1.681	4.017	6.840	9.937	12.14
40	1.687	4.027	6.835	9.899	11.99
45	1.695	4.039	6.830	9.876	11.86
50	1.702	4.054	6.829	9.842	11.72

^a0.025 molal potassium dihydrogen phosphate +0.025 molal disodium hydrogen phosphate

^b0.025 molal sodium bicarbonate +0.025 molal sodium carbonate

로 pH 1과 12에 해당하는 옥살산 삼수소칼륨 용액과 포화 수산화칼슘 용액은 일차 표준물질로는 사용되지 않는다. 그러나 이차 표준물질로서 혹은 액간점 측전위 때문에 0.02-0.05 pH 단위까지의 편차를 예상할 수 있는 경우에는 사용할 수 있다. 인증시 염소 이온 농도가 0일 때의 acidity function값을 최소자승 법으로 외삽하여 구할 때 직선의 상관계수 r 은 탄산 염을 제외한 모든 용액에 대해 전 온도 범위에서 대부분 $0.99 \leq r \leq 1$ 을 나타내는 좋은 직선성을 이루었다. 지금까지 결과에서 보듯이 각 완충용액의 pH 인증값들은 평균 6회의 측정에 대해 전 온도 범위에서 큰 편차를 보이지 않고 재현성있는 값들을 나타내었다. Table 1은 본 연구에서 인증한 표준 완충용액의 pH 값 결과를 정리한 것이다.

결 론

표준 완충용액의 pH 값을 인증하기 위해서는 측정시스템 구축이 선행되어야 하므로 이를 위한 제반의 연구를 수행하였다. 기전력에 영향을 미치는 인자를 제거하기 위해 수소 정제 장치, 7 mK 이내의 안정도를 갖는 항온 시스템, 10 μ V 이내의 전위 편차를 갖는 은/염화은 전극, 5 μ V 이내의 전위 편차를 갖는 백금전극 제작 방법을 확립하였고, 자동 측정 프로그램을 제작하여 pH 값을 인증할 수 있는 수소전극 시스템을 확립하였다. 이 시스템을 이용하여 미국 NIST의 인산염 SRM과 pH 인증 결과를 상호 비교하였을 때, 0.005 pH 단위의 불확도 범위내에서 정확히 일치함을 확인할 수 있었으며, 또한 0.05몰랄 옥살산염, 0.05몰랄 프탈산염, 0.025몰랄 인산염, 0.025몰랄 탄산염, 포화 수산화칼슘 완충용액에 대해 0.005 pH 단위 이내의 불확도로 pH 값을 인증하므로 pH 일차 표준물질의 제조를 가능하게 하였다. 수소전극 시스템은 일반용도의 pH 측정을 위한 기준물인 pH 일차 표준물질의 제조뿐만 아니라 산성비, 해수, 혈액 등과 같이 매질내에 여러 종류의 물질을 포함하고 있는 경우의 pH 측정을 위한 표준물질 개발에도 적용할 수 있다. 수소전극 시스템으로 인증한 pH 값은 동일한 조건으로 측정된 여러나라의 인증 결과와 상호 비교하여 국제적 신뢰성이 입증되므로 향후 표준물질을 이용한 국제비교를 계획 중이다.

인 용 문 헌

- Spitzer, P.; Eberhardt, R.; Schmidt, I.; Sudmeier, U., *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 356, 178.
- Kristensen, H. B.; Salomon, A.; Kokholm, G., *Anal. Chem.* **1991**, 63(18), 885A.
- Wu, Y. C.; Koch, W. F.; Durst, R. A., *NBS Spec. Publ.* **1988**, 260, 53.
- Durst, R. A.; Koch, W. F.; Wu, Y. C., *Ion-Selective Electrode Rev.* **1987**, 9, 173.
- Wu, W. C.; Koch, W. F.; Marinenko, G., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1984**, 89(5), 395.
- Bates, R. G., *Anal. Chem.* **1968**, 40(6), 28A.
- Bates, R. G., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1962**, 66A(2), 179.
- Bates, R. G.; Guggenheim, E. A., *Pure. Appl. Chem.* **1960**, 1, 163.
- Baucke, F. G. K., *Anal. Chem.*, **1993**, 65(22), 3244.
- Bates, R. G., *CRC Critical Rev. in Anal. Chem.*, **1981**, 10, 247.
- Covington, A. K., *Anal. Chim. Acta*, **1981**, 127, 1.
- British Standard, 1647, 1961.
- Baucke, F. G. K., *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 368, 67.
- Bower, V. E.; Bates, R. G.; Smith, E. R., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1953**, 51(4), 189.
- Bates, R. G.; Bower, V. E.; Smith, E. R., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1956**, 56(6), 305.
- Hamer, W. J.; Pinching, G. D.; Acree, S. F., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1946**, 36, 47.
- EUROMET, *Metrologia*, **1996**, 33, 95-96.
- Buttkofer, H. P.; Covington, A. K., *Anal. Chim. Acta*, **1979**, 108, 179.
- Hetzer, H. B.; Durst, R. A., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1977**, 81A(1), 21.
- Bates, R. G., *Determination of pH, Theory and Practice*, 2nd ed.; John Wiley & Sons; New York, U.S.A., 1973; p 328.
- Ives, D. J. G.; Janz, G.(ed.), *Reference Electrodes Theory and Practice*; Academic Press; New York, U.S.A., 1961; p 179.
- Kolthoff, I. M.; Sandell, E. B.; Meehan, E. J.; Bruckenstein, S., *Quantitative Chemical Analysis 4th ed.*; The Macmillan Company; London, U.K., 1969; p 582.
- Bates, R. G.; Robinson, R. A., *J. Solution Chemistry*, **1980**, 9(7), 455.
- Galster, H., *pH Measurement*; VCH: Weinheim, Germany, 1991; p 15.
- Bipm, Iec, Ifcc, Iso, Iupac, Oiml., *Guide to the Expression of Uncertainty in measurement. 1st ed.*; Geneva: ISO, 1993.