

## 산성비의 pH 측정에 대한 연구

李華心\* · 金明壽

한국표준과학연구원 유기분석그룹

(1999. 5. 6 접수)

### A Study on the Electrometric Measurement of the pH of Acid Rain

Hwashim Lee\* and Myungsoo Kim

Organic analysis group, Korea Research Institute of Standards and Science,  
P.O.Box 102, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

(Received May 6, 1999)

**요 약.** 일반적으로 산성비는 이온세기가 낮아 저항이 크고 완충능이 없는 용액이다. 그러므로 산성비의 pH 측정 시, 시료용액의 액간접촉전위는 이온세기의 차이로 인해 pH 표준용액의 액간접촉전위와 달라서 pH 측정값에 오차가 발생될 수 있다. 실제 1998년도 대덕연구단지에 내린 빗물의 평균 전도도 값이  $12.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ 인데 비해, pH 표준용액의 전도도 값은 약  $5.980 \mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 이온세기의 차이가 크다. 본 연구에서는 산성비의 pH를 측정할 때 액간접촉전위로 인해 발생하는 오차를 보정하기 위해, 빗물과 비슷한 pH와 전도도를 가지는 묽은 황산의 물성조절표준물(Quality Control Standard, 이하 QCS로 표기)을 제조하여 사용하였다. QCS의 pH값을 액간접촉이 없는 수소전극 시스템으로 인정한 다음, 유리전극으로 다시 pH를 측정하여 그 차이값 만큼 보정하였다. 아울러 이 방법으로 1998년도 대덕연구단지에 내린 빗물의 pH를 측정하였다.

**ABSTRACT.** In general, acid rain is unbuffered solution with low ionic strength and high resistance. Therefore during the pH measurement of acid rain, error can be occurred due to the liquid junction potential difference between the sample and the standard solution. Actually the average conductivity of rain in Taeduk Science Town during 1998 is  $12.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ , while that of pH standard solutions is about  $5.980 \mu\text{S}/\text{cm}$ . There is a large difference in ionic strength. To compensate the bias due to residual liquid junction potentials, a quality control standard(QCS) of dilute sulfuric acid, which has the conductivity and pH values similar to rain, was prepared. The pH of QCS solution was determined using the hydrogen electrode system without liquid junction, and compensation has been made for the bias terms by performing the pH measurements with glass electrode. On the basis of this compensation method, the pH values of rain in Taeduk Science Town during 1998 were measured.

## 서 론

화석연료의 사용, 자동차의 배기가스, 공장의 매연 등으로 인한 비(눈, 이슬, 우박 등을 포함)의 산성화 현상은 전세계적인 현상이며, 이로 인한 환경피해를 규명하기 위해 많은 연구가 수행되고 있다.<sup>1-5</sup> 산성비는 대기 중에 확산되어 있던 기체상 유황산화물 및 질소산화물들이 빗물에 녹아서 생성된 황산 혹은 질산을 함유한 비로, 녹색식물의 광합성작용을 저해하고, 토양을 황폐화시키는가 하면 금속구조물을 부식시키는 대표

적인 오염원이다. 산성비 현상은 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 것으로 우리나라도 전국 여러 곳에서 비의 pH 모니터링과 아울러 비의 특성을 측정하는 연구가 이루어지고 있으며, 국제적으로도 환경피해가 우려되는 인접국가들간에 정기적인 비의 pH 모니터링이 이루어지고 있다.<sup>6-10</sup> 최근에는 동북아 지역의 산성비 문제에 대한 대응 대책을 세우기 위해 한·중·일 3국 간에 산성비의 공동 모니터링 관련 협약을 체결하였다.

자연상태의 빗물은 대기중의 이산화탄소(약 0.03%)와 평형을 이루게 되면 pH 5.6이 되므로 빗물의 산성도

가 pH 5.6 이하일 때 산성비로 규정된다. 빗물시료는 이온세기가 낮고 완충능이 없으므로 측정된 pH값이 인정받기 위해서는 측정법의 신뢰도가 중요하며, 이것은 특히 국가간에 문제가 제기되었을 경우 매우 중요하다. 동일한 시료를 가지고 측정한 경우라도 분석방법이나 기기 구성 때문에 데이터의 불일치가 있을 수 있다. 이러한 불일치는 데이터들로부터 얻어낼 수 있는 결론들을 제한할 수 있으므로 데이터의 유효성을 증명할 실험방법, 정확도, 측정값 보정 과정 등에 관한 언급을 하는 것이 필요하다. 산성비의 pH 측정시 신뢰성에 가장 문제가 되는 부분이 액간접촉전위에 의한 오차이다.<sup>11-12</sup> 액간접촉전위에 의한 오차는 시료용액의 접촉전위가 표준용액의 접촉전위와 차이가 클 때 나타날 수 있는 것으로, pH 표준용액으로 전극을 점정할 경우 이온세기의 차이로 인해 발생할 수 있다. 액간접촉전위는 시료용액과 표준용액의 접촉전위의 차이로 인해 생기는 고유한 성격의 것과, 전극의 접합형태(free flowing/constrained), 전해액 흘림속도, 접합지향 등으로 생기는 부가적인 성격의 것이 있다. 본 연구에서는 액간접촉전위에 의한 영향을 보정하기 위하여 묽은 황산용액의 QCS를 제조하여, KRISS(Korea Research Institute of Standards and Science) pH 표준용액의 pH값을 인증할 때 쓰이는 방법인 액간접합이 없는 수소전극 시스템으로 pH값을 인증하였다. 그리고 실제 산성비의 pH 측정에 사용되는 유리전극으로 인증된 pH값을 가지는 QCS의 pH를 측정하여 그 차이값에 해당하는 만큼 보정하는 방법으로<sup>13-14</sup> 산성비의 pH를 측정하였다.

실험

빗물은 일반 수돗물이나 시냇물보다 훨씬 이온의 성분이 적어 실제로 증류수에 가깝다. 그러므로 유리전극으로 pH를 측정할 때, 유리전극의 검정에 사용된 pH 표준용액과 매질이 상이하여 점정 후 동일한 조건으로 측정하더라도 액간접촉전위에 의한 영향이 나타날 수 있다. 이를 확인하기 위해 실제로 빗물 시료를 채취하여 빗물과 여러 매질에 대한 전도도를 측정하여 이온세기를 정성적으로 비교하였으며, 빗물과 비슷한 이온세기와 pH를 가지는 황산용액의 QCS를 제조하여 액간접촉전위로 인한 오차를 보정하는데 사용하였다.

빗물 시료의 채취 및 보관. 빗물시료를 채취 및 보

관하는 때는 플라스틱 갈매기와 고밀도 폴리프로필렌(HDPP) 재질의 용기를 이용하였다. 빗물시료의 채취를 위해 Fig. 1에서 보는바와 같은 포집 용기를 제작하여 사용하였으며, 이물질이 튀어 들어가는 것을 막기 위해 지면으로부터 최소한 1m이상의 높이에서 여러 개의 용기를 사용하여 비가 올 때마다 전량을 채취하였다. 용기의 세척은 산이나 알칼리 세제를 전혀 사용하지 않고 증류수로 용기를 씻은 후, 증류수에 24시간 담구고, 다시 증류수로 여러 번 헹군 후 산 기체의 오염이 없는 오븐에 건조하여 사용하였다. 산이나 알칼리 세제를 사용하면 폴리프로필렌 격자 사이로 침투된 세제가 서서히 시료속으로 스며나오게 되어 pH값에 영향을 주게 된다. 빗물 시료속에 포함된 특별한 물질이나 세균 등은 pH에 영향을 미칠 수 있으므로 채취 즉시 측정하는 것이 가장 바람직하며, 바로 측정이 곤란할 경우에는 4°C에 보관하여 이들의 활동을 줄여야 한다. 시료속에 포함된 오염물질도 pH에 영향을 주므로 시료의 채취 즉시 0.45 μm cellulose nitrate 필터로 여과하여 사용하였다. 빗물 시료는 한국표준과학연구원내 화학동 옥상에서 전량을 채취하였다.

전기전도도 측정. 여러 매질의 전도도를 측정하기 위하여 ORION 162 전도도미터와 셀 상수 K=1인 전극을 사용하였다. 먼저 셀 상수를 정확히 결정하기 위하여 전도도 표준용액을 제조하였다. 빗물은 이온세기가 작으므로 저농도의 전도도 표준용액을 Table 1과 같이 제조하였다.<sup>15</sup> 전도도 표준용액 제조시 사용한 물

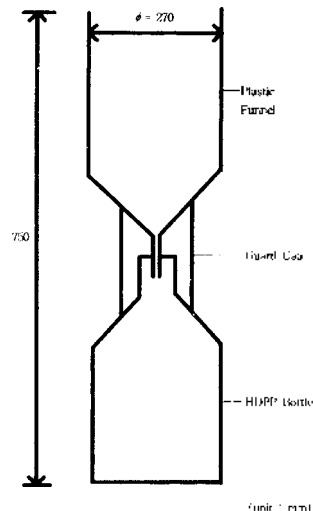


Fig. 1. Rain Collecting Apparatus.

Table 1. Electrical Conductivity Values Assigned to the Potassium Chloride in the Reference Solution

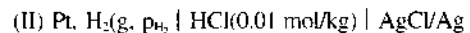
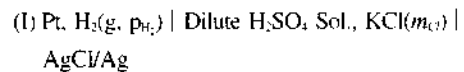
Reference Solution	Approximate Normality of Solution	Method of Preparation	Temp. (°C)	Electrical Conductivity (μS/cm)
A	0.01	0.7440 g of KCl weighed in air per 1 L of solution at 20 °C	0	773.6
			18	1220.5
			25	1408.8
B	0.001	Dilute 100 ml of solution A to 1 L at 20 °C	0	77.69
			18	127.54
			25	146.93

은 전도도가 1 μS/cm 이하인 전도도 측정용 물을 사용했으며, 20 ± 0.01 °C 항온조에서 온도평형에 도달케 한 후 표시의 눈금을 맞추었다. 표준용액 B로 셀 상수를 측정하였으며 측정된 셀 상수는 1.023이었다. 셀 상수의 정확도를 검증하기 위해 NIST로부터 구입한 500 μS/cm 전도도 표준용액의 전도도를 측정하였는데, 평균값과 표준편차가 500 ± 0.1 μS/cm 범위 내에서 잘 일치하였다. 모든 전도도 측정은 100 ml 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 용기로 25 ± 0.01 °C 항온조(Haake, N8-C26 controller, EK30 cooler)에서 이루어졌으며, 온도 평형을 위해 시료를 항온조 내에서 약 2시간 방치한 후 측정하였다. 빗물의 전도도 측정은 항상 pH 측정보다 먼저 하였는데, 이는 pH 측정시 기준전극 내부액의 흐름으로 전도도 값이 변화될 수 있기 때문이다. 먼저, 빗물과 여러 종류의 물에 대한 전기전도도를 측정하여 전도도의 분포를 확인하였으며, 또한 pH 표준용액의 전기전도도를 측정하여 액간접촉전위의 원인이 되는 이온세기의 차이가 빗물에 비해 어느 정도의 차이가 있는지를 정성적으로 확인하였다.

**품질조절표준물(Quality Control Standard) 제조 및 보정.** QCS는 빗물의 pH 측정시 액간접촉전위에 의한 영향을 보정하기 위한 표준용액으로서, 빗물의 성분 중 산성화에 가장 많은 영향을 미치는 것이 SO<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>)이므로 황산으로 제조하였다. QCS는 가능한 한 빗물의 pH와 이온세기와 비슷한 것이어야 하므로 여러 pH에 해당하는 황산용액을 제조하여 그 특성을 비교하였다. 먼저 0.1 M 황산(Merck, 99.999 %) 저장용액을 제조하여 밀도를 측정한 다음, 필요한 황산 저장용액의 무게를 달아 pH 3.50, 3.75, 4.00, 4.30, 4.50에 해당하는 용액을 2 l씩 제조하였다. 실제로 황산 저장용액으로부터 일정한 pH의 황산용액을 제조할 때 매우 소량의 저장용액을 필요로 할 뿐 아니라, 정확한

부피를 취하는 것이 어려우므로 밀도를 측정하여 무게 측정 방법으로 용액을 제조하였다. 용액제조시 사용한 증류수는 공기중의 이산화탄소에 의한 pH 변화를 최소화하기 위해 공기 중에 여러 날 방치하여 이산화탄소와 평형을 이루게 한 후 사용하였다. 본 연구에서 측정한 0.1 M 황산 저장용액의 밀도는 1.0039 g/ml이었다.

이와 같은 방법으로 제조한 묽은 황산용액의 실제 pH값을 인증하기 위해 Fig. 2과 같은 액간접합이 없는 수소전극 시스템을 사용하였으며, 모든 측정은 25 °C에서 실시하였다. pH 인증시 사용된 수소전극 시스템은 12개이었으며, 다음과 같이 (I), (II) 두 종류로 나누어진다.



(I)은 묽은 황산용액의 pH 측정을 위한 시스템으로 염화칼륨의 농도에 따라 세 가지로 나누어진다. 염화칼륨(KCl)의 농도( $m_{\text{Cl}}$ )는 0.005, 0.010, 0.015 몰랄 썩이며, 각 농도마다 3개씩 모두 9개의 전지 시스템이 사용되었고, (II)는 염화은 전극의 표준전위 측정을 위한 것으로 3개의 전지 시스템이 사용되었다. 이 전지의 기전력은 Nernst식에 따라 다음과 같이 주어진다.

$$E = E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \log(m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}}) + \frac{RT \ln 10}{2F} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \quad (1)$$

여기서  $E$ 는 측정된 cell의 기전력,  $E_{\text{Ag/AgCl}}^0$ 는 염화은 전극의 표준전위값,  $F$ 는 Faraday 상수(96485.309 C/mol),  $R$ 은 기체상수(8.314510 J/mol · K),  $T$ 는 절대온도,  $m$ 은 몰랄농도,  $\gamma$ 는 활동도계수,  $p^0=101325 \text{ Pa}$ .

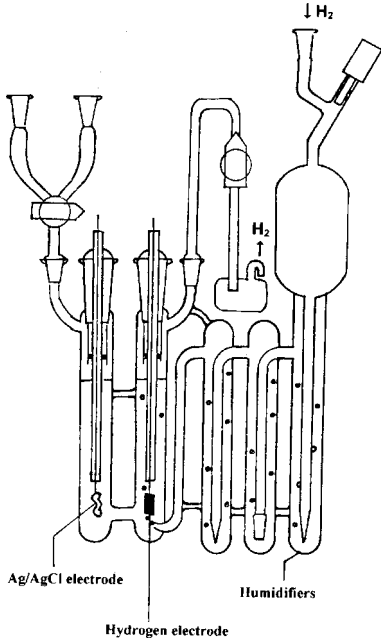


Fig. 2. Galvanic cell without liquid junction.

$p_{H_2}$ 는 수소의 분압을 나타낸다.

이 시스템을 사용하여 pH를 인증하는 절차는 다른 논문에서 자세히 설명되어 있으므로 여기서는 생략한다.<sup>16</sup>

인증된 pH값을 가진 QCS를 이용하여 액간접촉전위를 보정하는 절차는 다음과 같다.

#### ① pH 미터 검정

pH 미터(ORION, EA 940)의 검정은 사용빈도에 따라서 검정의 시기가 달라지지만 정확한 측정을 위해서는 매년 측정 전에 반드시 해주어야 한다. 먼저 유리전극(ORION, 8102BN)과 Automatic Temperature Compensator(ATC) probe는 증류수로 깨끗이 씻은 다음, 전극 주위의 물기를 여과지로 제거하고, pH 6.860, 4.001(KRISS, at 25 °C)의 표준용액으로 검정을 실행한다. 검정시 pH 표준용액에 전극을 담가 교반을 해주다가 평형에 도달하면 교반을 멈추고 안정한 상태에서 검정을 실행한다. 검정 후 pH 미터가 정상적으로 작동하는지를 확인하기 위해 pH 6.860의 pH 표준용액에 전극을 다시 넣어 pH를 측정하였을 때 표준값과  $\pm 0.01$  이내로 측정되는지를 확인한다(그렇지 않은 경우는 검정 절차, pH 표준용액, 전극, 미터 등에서 원인을 찾아야 한다). 이 때 사용한 전극은 pH 2-11 까지 측정할 수 있는 일반 유리전극이며, 측정의 정확성을 위해 산성비 전용으로만 사용하였다. 전극을 사용

하지 않을 때는 약 100배로 묽힌 pH 4.00의 프탈산염 용액에 저장해 둔다.

#### ② QCS의 pH 측정

전극과 pH 미터가 정상적으로 작동되면 QCS의 pH를 측정한다. 측정시 점정절차와 동일하게 처음에는 용액을 교반해 주다가 균질하게 되면 교반을 멈추고 안정한 상태에서 측정한다. pH 측정시 교반을 해줄 때와 해주지 않을 때의 차이가 0.02이상 생기면 이는 기준전극의 이상이므로 새 것으로 교체해야 한다. 이때 유리전극으로 측정된 pH값과 수소전극으로 인증한 pH값을 비교하여 그 차이값 만큼 빗물의 pH 측정시 보정하여 준다. 이러한 방법은 빗물과 같은 특수한 매질의 pH 측정시 오차를 줄일 수 있는 방법으로 단지 빗물의 pH 측정시만 사용되는 방법이다.

**빗물의 pH 측정.** 빗물의 pH 측정도 pH 표준용액, QCS와 같은 온도에서 QCS의 측정 과정과 동일하게 실시한다. 빗물은 완충능이 없고 이온세기가 낮아 여러 가지 요인에 의해 pH값이 변할 수 있으므로, 가능한 한 채취 즉시 여과하여 측정하는 것이 가장 바람직하며, 부득이한 경우 여과하여 4 °C 냉장고에 보관하였다가 측정한다. pH값의 변동 여부를 확인하기 위해 교반을 멈춘 후부터 주기적으로 pH를 측정하면서 drift의 경향을 관찰하며,<sup>17-18</sup> fluctuation의 경향이 있는 경우는 평균값을 취하였다.

## 결과 및 고찰

**전도도 측정.** 액간접촉전위는 근본적으로 이온세기의 차이에 의해서 나타나므로 이온세기를 정상적으로 나타내 줄 수 있는 전도도를 측정하여 분포를 비교하였다. 빗물은 물의 일종이므로 먼저, 여러 가지 물에 대한 전도도를 측정하여 서로 비교하였다. 측정된 시료는 빗물, 증류수, 수돗물, 지하수(대덕연구단지), 시냇물(포항), 약수(봉화 다덕약수)로서 측정결과는 Table 2와 같다. 빗물은 포집시기에 따라 전도도 값에 차이가 있기 때문에 전체적인 경향을 보기위해 1998년에 내린 모든 습식 강하물에 대해 평균값을 취하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 빗물 시료의 이온성분은 대기중의 기체나 먼지 등에 의한 것이므로 실제 수돗물이나 시냇물보다 전도도가 작아 증류수에 가깝다. 수돗물, 지하수, 시냇물은 물의 근원이 같으므로 대략의 분포가 비슷한 것으로 판단되며, 실제로 전도도 값에서 큰 차

Table 2. Electrical Conductivity Values of Different Water Sources

시료	증류수	빗물 (평균)	수돗물	지하수	시냇물	약수
전기전도도 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1.0	15.7	131.2	126.2	109.3	782

Table 3. Electrical Conductivity Values of Several Solutions for Glass Electrode

시료	빗물 (평균)	pH 표준용액 (pH 4.00)	pH 표준용액 (pH 6.86)	3 M KCl 용액
전기전도도 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	15.7	4,400	5,980	230,000

이를 보이지 않았다. 약수는 특히 무기이온을 많이 함유하고 있으므로 전도도가 큰 값을 나타내었다. 이와 같이 빗물은 일반물 보다 증류수에 가까워 내부저항이 큼을 확인할 수 있었다. 유리전극의 검정에 사용되는 pH 표준용액과는 어떠한 차이가 있는지를 확인하기 위해 실제로 사용되는 pH 표준용액의 전도도를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 빗물의 평균 전도도 값이  $12.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ 인데 비해, pH 6.860 표준용액의 전도도 값은  $5,980 \mu\text{S}/\text{cm}$ 을 나타내어 이온세기의 차이가 큼을 확인할 수 있었다.

**액간접촉전위의 보정.** 유리전극의 액간접촉전위를 보정하기 위한 QCS는 가능한 한 빗물의 pH와 전기전도도에 가장 근접한 값을 가져야 하므로, 이의 선택을 위해 여러 종류의 황산용액을 제조하였다. 빗물이 나타낼 수 있는 pH 범위 내에서 5가지 농도의 황산용액을 제조하여 액간접촉이 없는 수소전극 시스템으로 pH값을 인증하였다. 황산용액의 전도도 측정결과와 pH 인증결과를 Table 4에 나타내었다. 표에서 볼 수 있는 것처럼 pH값은 이온세기가 작을수록 환경에 의한 영향이 민감하여, 동일한 조건으로 실험한 경우라도 불확도의 값이 훨씬 크게 나타났다. pH 4.3 이상의 황산용액은 불확도의 값이 너무 크게 나타나 실제 QCS로 사용하기에는 부적합하였다. 본 연구에 사용된 빗물은 측정된 전도도의 분포가 상대적으로 낮으므로 가능한 낮은 전도도 값을 가진 QCS를 선택해야 한다. 그러나 전도도 값이 상대적으로 낮은 pH 4.3 이상의 용액은 측정된 pH값 자체의 변화가 크므로 표준용액으

로 사용하기에는 부적합하였고, pH 4.0 이하의 용액은 비교적 전도도가 크나 pH 측정 결과 재현성이 좋았다. 황산용액의 pH 인증결과와 전도도 측정 결과로 볼 때 pH 3.75 이하의 황산용액은 빗물의 전도도 값에 비해 상대적으로 차이가 크므로 본 연구에서는 pH 4.0 용액을 QCS로 선택하였다. QCS의 pH는 일정기간 동안 빗물의 pH를 측정할 때마다 측정하여 결과의 재현성 여부를 확인하였다. pH 4.0의 황산용액은 수소전극으로 측정하든 유리전극으로 측정하든 재현성이 좋은 결과를 나타내었다. 약 3개월에 걸쳐 유리전극으로 측정된 QCS의 pH값을 Table 5에 나타내었다. 유리전극으로 측정된 pH값이 수소전극으로 측정하였을 때보다 0.009 크게 나타났으므로 실제 빗물의 pH 측정값에서 0.009를 빼주어 보정하였다. 실제로 빗물의 pH 측정 시 QCS에 의한 보정은 매번 할 필요 없이 10회 정도를 주기로 실시하는 것이 바람직하다. 본 실험에서 나타난 액간접촉전위에 의한 영향을 보면, 절대값이 작아 유리전극의 불확도 범위내에 속하였다. 액간접촉전위에 의한 pH값의 차이는 기준전극 내부액과 표준용액 사이의 접촉전위와 기준전극 내부액과 빗물시료의 접촉전위 차이로부터 나타나므로, 유리전극의 기준전극 내부액인 3 M KCl용액의 전도도가 매우 커서 빗물과 pH 표준용액의 전도도 차이값이 전체적으로 큰 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다. 그러나 다른 유리전극 등 시스템이 달라짐에 따라 pH 값이 변동할 수 있으므로 이러한 과정을 거쳐 보정을 해 주어야 신뢰성 있는 자료가 될 수 있다.

Table 4. Results of pH Certification of Quality Control Standards

	pH 3.5	pH 3.75	pH 4.0	pH 4.3	pH 4.5
E.C. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	131.9	79.9	42.5	21.4	13.5
pH 인증값	3.535	3.754	4.029	4.325	4.509
( $\pm 2\sigma$ )	( $\pm 0.005$ )	( $\pm 0.005$ )	( $\pm 0.004$ )	( $\pm 0.05$ )	( $\pm 0.05$ )

Table 5. pH Values of QCS Measured by Glass and Hydrogen Electrode

측정횟수	pH (Glass Electrode)	pH (Hydrogen Electrode)
1	4.039	4.029
2	4.042	4.028
3	4.038	4.031
4	4.043	
5	4.033	
6	4.038	
7	4.035	
8	4.039	
9	4.037	
10	4.035	
11	4.037	
평균값 $\pm 2\sigma$	4.038 $\pm$ 0.006	4.029 $\pm$ 0.004
보정값		0.009

**빗물의 pH 측정결과.** 1998년에 내린 모든 습식강하물(눈 포함)에 대한 pH를 채취 당시에 유리전극으로 측정하였으며, 측정값에 대한 보정은 유리전극으로 측정된 QCS의 pH값이 시간에 따라 재현성 있는 결과를 나타내었고, pH 측정도중 동일한 전극을 사용하였으므로 각각의 측정시기가 다를지라도 Table 4의 보정값인 0.009의 일률적인 값을 빼주어 보정하였다. 1998년에 내린 모든 습식강하물에 대한 전기전도도 및 pH 측정 결과는 Table 6에서 보는 바와 같다.

## 결 론

산성비의 물리적 특성중 가장 문제시되는 것이 pH 값의 정확한 측정이다. 빗물은 증류수와 같이 내부저항이 커서 pH 측정시 액간접측전위에 의한 오차가 발생할 수 있으므로 이를 보정해 주는 절차가 필요하다. 본 연구에서는 액간접측전위에 의한 영향을 보정하기 위해 빗물의 pH와 전도도에 가장 근접한 값을 가지는 묽은 황산용액의 물성조절표준물을 제조하였다. 물성조절표준물의 pH값을 액간접합이 없는 수소전극으로 인정한 다음, 유리전극으로 이 용액의 pH를 측정하여 두 전극으로 측정된 pH값의 차이값 만큼 보정하여 주므로 액간접측전위의 문제를 해결하였다. 실제 두 전극으로 측정된 pH의 차이값은 0.009로 절대값이 크지는 않지만 액간접측전위의 문제를 해결하였다는데 의의가 있으며, pH 측정 시스템에 따라 이 값은 변동될 수

Table 6. Electrical Conductivity and Corrected pH values of rain fallen in Taeduk Science Town during 1998.

날짜	전기 전도도 ( $\mu$ S/cm)	pH
98/1/18( 눈 )	12.2	4.684
4/1	7.4	5.025
4/17	16.7	4.905
4/23	10.0	5.411
5/11	5.2	5.155
5/28	7.7	4.929
6/3	10.3	5.136
6/5	39.7	4.452
6/13	6.3	5.044
6/16	23.3	5.209
6/25	3.6	5.419
6/28	9.7	4.767
7/19	12.8	5.154
7/31	9.8	4.893
8/6	8.7	5.016
8/12	13.9	4.727
8/31	37.8	4.319
9/30	4.3	5.446
10/13	9.2	5.086
10/14	6.9	5.061
평균값	12.8 $\pm$ 10.0	4.992 $\pm$ 0.30

있으므로 이 방법은 빗물의 pH 측정시 측정값의 신뢰도를 높일 수 있다.

## 인 용 문 헌

- Kramer, M.; Schule, M.; Schutz, L. *Atmospheric Environment* **1996**, 30(19), 3291.
- Sankichi, T.; Takeshi, M.; Susumu, T. *環境技術* **1996**, 25(11), 698.
- Radojevic, M. *Analisis Europa, August* **1995**, 35.
- Beverland, L. J.; Heal, M. R.; Crowther, J. M.; Srinivas, M. S. N. *Water, Air and Soil Pollution* **1997**, 98, 325.
- Tanaka, K.; Ohta, K.; Fritz, J. S.; Matsushita, S. J. *Chromatogr. A* **1994**, 671, 239.
- Tanaka, K.; Haddad, P. R. *Trends in Anal. Chem.* **1996**, 15(7), 266.
- Oikawa, K.; Murano, K.; Enomoto, Y.; Wada, K.; Inomata, T. *J. Chromatogr. A* **1994**, 671, 211.
- Reimann, C.; Caritat, P. D.; Halleraker, J. H.; Volden T.; Ayras M.; Niskavaara, H.; Chekushin, N. A.; Pavrov, V. A. *Atmospheric Environment* **1997**, 31(2), 159.
- Williams, M. R.; Fisher, T. R.; Melack, J. M. *Atmospheric Environment* **1997**, 31(2), 207.

10. Prada-Sanchez, J. M.; Garcia-Jurado, I.; Gonzalez-Manteiga, W.; Fiestras-Janeiro, M. G.; Espada-Rios, M. I.; Lucas-Dominguez, T. *Water, Air and Soil Pollution* **1993**, 69, 37.
  11. IUPAC *Pure & Appl. Chem.* **1994**, 66(3), 649.
  12. Marinenko, G.; Koch, W. F. *NBSIR* **1985**, 85-3114.
  13. Koch, W. F. Ed. *NBS special publication*, **1986**, 260-106.
  14. Koch, W. F.; Marinenko, G.; Paule, R. C. *J. Res. of NBS* **1986**, 91(1), 33.
  15. ASTM D 1125-95
  16. 이화심; 김명수; 이진복; 오상협 *J. Kor. Chem. Soc.* **1998**, 42(4), 432.
  17. Koch, W. F.; Marinenko, G.; Paule, R. C. *J. Res. of NBS* **1986**, 91(1), 23.
  18. Marinenko, G.; Paule, R. C.; Koch, W. F.; Knoerdel, M. *J. Res. of NBS* **1986**, 91(1), 17.
-