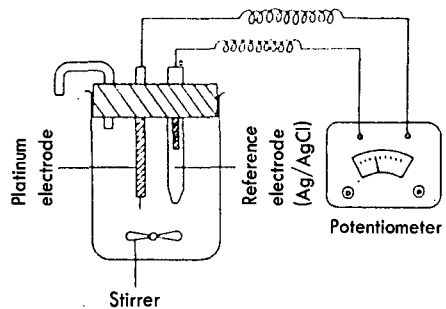


물과 산화환원전위

2-2 염화는 전극 전위($E_{Ag-AgCl}$)

산화환원 전위는 그림 2-2에 표시한 바와 같은 장치를 이용하여 측정치를 구하는 것이 가능하다. 이 장치는 통상 백금제의 시험전극과 적당한 기준전극(참조전극)과를 시험수에 설치하게 된다. 그리고 양 전극간에 발생하는 전위치를 전위계에 의해 표시하는 것이다.

그림 2-2 ORP 측정장치



이 경우 예를 들면 양전극을 동일한 재질의 것을 사용하면 양자에 동일한 반응이 발생하기 때문에 양전극간에 전위차는 발생하지 않는다. 그러므로 전체 이온에 가능한 한 반응하지 않도록 만들어진 기준 전극이 여기서 유용하게 된다. 이상적으로는 측정하는 용액과는 관계가 없이 그 전위가 일정하다. 기준 전극으로서는 염화수은 전극, 염화은 전극, 혹은 수소전극등이 이용되고 있다. 이것에 대해서 시험전극은 측정하는 용액에 공존하는 모든 이온에 대해서 선택없이 반응하는 전극이다. 여기에는 주로 금 또는 백금 전극이 이용되고 있다.

본 연구에 있어서는 시험전극으로서 백금전극을 사용하고 기준 전극으로서는 염화은 전극을 사용하였다.

염화은전극은 공업용의 경우에 있어서는 재현성 및 신뢰성이 있고 더구나 제작이 수월하여 편리한 전극이다.



김 갑 수 / (재) 한국수도연구소 소장

또 염화수은전극보다도 온도에 의한 영향이 작고 구성원 재료도 유해하지 않은 이점이 있다. 더우기 동일한 염화은을 내부극으로 하여 시험전극과 조합하여 사용하면 측정회로가 대칭이 되고 내부극 전위도 서로 반대로 합쳐지기 때문에 온도의 영향을 최소로 하는 것이 가능하다. 또한 수소전극에 있어서는 수소가스가 필요하며 환원성용액에서는 오차가 발생하기 때문에 프로세스나 실험실에서 일상 사용하는 것이 불편하다.

이 전극은 난용해성의 염화은을 Coating한 은선이 염화칼륨 용액 가운데에 들어가 있다. 은선에서 염화은이 용출하는 것을 방지하기 위해 염화칼륨 용액에는 염화은이 포함되어 있다.

염화칼륨용액과 프로세스액의 전기적 접촉은 다공질인 전극의 선단, 즉 액이 들어있는 끝부분을 통하여 이루어진다. 염화은 전극은 이온선택성 전극이다.

2-3 수소전극전위(E_H)

어떤 금속봉을 그의 금속이온이 함유된 용액에 침투시키면 금속과 용액의 계면에 전위차를 발생시킨다. 그의 전위차를 단독으로 측정하는 것은 불가능하다. 그 이유는 전압계의 측정단자의 한쪽을 용액중에 삽입시키면 그의 단자금속과 용액간의 전극 전위도 함께 함유된 전위차가 측정되기 때문이다.

또한 이론적으로도 전극전위의 절대치를 구하는 것은 극히 어렵고 또 신뢰성도 낮다. 그 점에서 전극전위의 기준으로서 1atm의 순수소가스 1몰량의 수소이온을 함유한 용액을 사용할 때의 25℃에서의 수소전극(표준수소전극)의 전위가 온도와 관계없이 0으로 정해진다는 약속아래 여러가지계의 Redox전위가 실측되어진다. 수소이온[H⁺]이 관여하는 산화환원반응에 관해서는 시험전극에 있는 백금전극을 수중에 넣은 경우 비교전극인 염화은 전극을 대조로하여 0~20분후에는 거의 안정된 전위(염화은 전극기준전위/E_{AgCl}, mV)가 얻어진다.

염화은 전극의 대 NHE(표준수소전극전위)전위를 E°, 수소전극기준전위를 E_H라 하면, 통상 E_H는 다음과 같이 나타낸다.

$$E_H = E^\circ + E_{AgCl} \dots\dots\dots (2-9)$$

식(2-9)에 나타난 바와 같이 염화은 전극에 한정되지 않고 어떤 기준전극을 사용할 수 있고, E°가 이미 알려진 값이라면 E_H가 구해진다.

이 경우에 0~60℃ 사이에 비교전위의 전극전위(산화환원전위의 차)는 표 2-2와 같다.

표 2-2 참조전극의 전위치

Saturated Calomel Electrode				Saturated Silver-Silver Electrode			
Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)
0	260	30	241	0	223	30	194
5	257	35	238	5	218	35	189
10	254	40	234	10	214	40	184
15	251	45	231	15	209	45	179
20	248	50	227	20	204	50	173
25	244	60	220	25	199	60	162

일반적으로 식(2-9)는 다음과 같이 나타낸다.

$$E_H = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox.]}{[Red.]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \dots\dots\dots (2-10)$$

E° : 그 계에 대한 표준산화환원전위

[Ox.] : 수중물질의 산화체활량

[Red.] : 수중물질의 환원체활량

즉, E_H값은 pH가 관련되기 때문에 측정시의 pH치를 표기할 필요가 있고 마찬가지로 근사계에 있어서도 거의 값은 값의 pH조건이 되지 않기 때문에 상대적 비교는 불가능하게 된다. 이 경우 [H⁺]기인 물질이 1염기산이라면 30℃에 있어서 ΔE_H/ΔpH는 60mV이고 2염기산의 경우에는 약 30mV로 되므로 다양화하는 모든 폐수에 있어서는 취급상 반드시 유의할 필요가 있다. 또 E_H값이 정상적으로 높은 전위를 유지하고 있다는 것은 물, 또는 오니가 산화적 상태에 있고, 역으로 (-)의 높은 전위를 유지하고 있다는 것은 환원적 상태에 있다는 것을 보여준다. 그래서 E_H값은 산화 혹은 환원되려고 하는 성향 및 강도를 표시한다.

2-4 수소압지수(rH)

산화환원반응을 표현하는 다른 방법으로서, rH(수소압지수)가 있다. 이것은 종래 생화학의 분야에서 사용되어졌다.

$$1/2 H_2 \rightleftharpoons H^+ + e \dots\dots\dots (2-11)$$

이 반응식은 산화환원반응을 표시하고 있다. 이 반응을 중심으로 생각해 본다면, 산화형과 환원형

은 수소압(H₂)과 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 이 수소압(H₂)을 산화환원반응의 척도로 할 수 있으며 이는 식(2-12)에 정의되어 있다.

$$rH = -\log[H_2] \dots\dots\dots (2-12)$$

단위는 NHE를 기준으로 하는 것으로 부터 기압(atm)으로 표시된다. 반응식(2-11)에서 (2-12)식과 같은 E_h는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}} \dots\dots\dots (2-13)$$

(수소 전극의 식)

[H₂]: 수소압(atm)

이 수소전극 식에는 [H₂]=[H⁺]=1 된다면 E^o는 0으로 되지 않을 수 없다. 따라서 식(2-13)은 식(2-14)로 나타낼 수 있다.

$$E_h = 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}} \dots\dots\dots (2-14)$$

여기서, pH = -log[H⁺], rH = -log[H₂]로 된다면, 식(2-14)는 식(2-15)와 같이 된다.

$$E_h = 2.303 \frac{RT}{F} \left(\frac{rH}{2} - pH \right) \dots\dots\dots (2-15)$$

즉

$$rH = 2 \left(\frac{E_h}{C} + pH \right) \dots\dots\dots (2-16)$$

로 된다.

여기서 C=2.303 RT/F의 값을 표 2-3에 나타낸다. 일반적으로 C값은 15°C에 있어서는 57mV, 20°C에서는 58mV, 25°C에서는 59mV, 30°C에서는 60mV이다.

표 2-3 2.303 RT/F 값

Temp.(°C)	2.303 RT/F(mV)	Temp.(°C)	2.303 RT/F(mV)
0	54.20	50	64.12
5	55.19	55	65.11
10	56.19	60	66.11
15	57.13	65	67.10
20	58.17	70	68.09
25	59.16	75	69.08
30	60.15	80	70.08
35	61.15	85	71.07
40	62.14	90	72.06
45	63.13	95	73.03

1기압의 수소가스 아래에서는 rH=0이고, E_h=0이다. 또 1기압의 산소에서는 rH=41이고, E_h ≒ 800mV(25°C pH=7.0)이다.

이것이 통상 생활환경하에 있어서 rH척도의 상, 하한의 기준점이라고 생각되어진다.

생활환경하의 대상물에 있어서 rH의 범위는 그림 2-3과 같이 8~27정도에 분포하고 강산화제, 환원제의 산화환원능의 표시에는 부적당하다고 생각되어진다.

이 rH값이 8~27이라는 것은 [H₂]=10⁻⁸~10⁻²⁷(atm)인 것을 의미한다. 또한 rH값이 높다는 것은 수소압은 낮고 역으로 산소압은 높은 것인데, 즉 산화성이 강하다는 것을 의미한다.

이 rH값은 전술한 바와 같이 0~41의 범위에 있기 때문에 대체로 20이 그의 중위라고 판단하고 rH값이 rH > 20일 때는 호기성 상태에 있다는 것을 표시하고 rH < 20일 때는 혐기성상태에 있다는 것을 의미한다.

그림 2-3 Evaluation of Eh, rH value (at pH6~8)

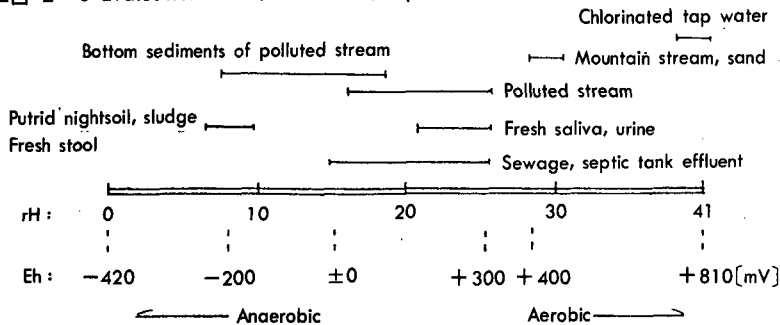


표 3.2 각 표준용액에 대한 전극검정 결과

(Unit : mV)

3. ORP전극 검정

3.1 검정방법

산화환원전위치의 측정에 있어서 전극의 검정은 매우 중요하기 때문에 몇개의 표준 검정용액을 사용하여 검정을 실시하였다. 이때 전극을 수온 25℃에서 표준용액에 담고 20분후에 안정된 전위치를 읽음으로 실시하였다.

검정에 사용된 표준용액의 종류와 그 구성성분은 표 3.1에 나타내었으며, 측정횟수는 각 표준용액별로 7~14회씩 실시하였다.

표 3.1 ORP표준검정용액

Item	Composition	Concentration
A Standard*	Ferrous Ammonium Sulfate	
Ferrous-Ferric Solution	39.21g/ℓ Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.100M
	Ferric Ammonium Sulfate	0.100N
	48.22g/ℓ Fe NH ₄ (SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	
	Sulfuric Acid	1.00M
	56.2ml/ℓ con H ₂ SO ₄	
A buffered Quinhydrone Solution	Quinhydrone	0.05M
An Acidity** Solution	H ₂ SO ₄	N/40
	FeSO ₄	M/20

Source : * After Truman S. Light(1972)

** 일본 분석화학회편(1971)

3.2 결과 및 고찰

전극검정은 앞서 언급한 3종류의 표준용액(Quinhydrone pH 4.01 Solution(0.05M), Ferrous Ferric Solution 및 Acidity Solution N/10 H₂SO₄+M/20 FeSO₄)을 이용하여 25℃에서 20분간 전극을 상기 용액들에 담겨둔 뒤 안정된 값을 기록했다. 또한 각 표준용액에 대해 매회 측정시 용액을 정치, 교반 등 물리적 환경을 변화시켜 가면서 측정하였으며 필자가 기 수행한 전극검정에서 대기개방 유무에 있어서의 전위치에는 변화가 없는 것으로 나타나 본실험에서는 대기개방의 조건하에서 실험을 수행하였다.

전극 Ag, AgCl, KCl(Safé)/Proposed Solution/Pt,를 사용한 전극검정결과는 표 3.2에 나타내었다.

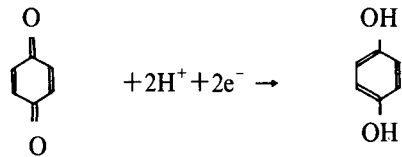
Run	Calibration Solution		
	Quinhydrone(0.05M)(pH 4.01)	Standard Ferrous Ferric Solution	Acidity N/10 H ₂ O ₄ Solution M/20 FeSO ₄
1	253(x)*	474(x)	331(x)
2	254(o)	476(o)	336(o)
3	253(x)	476(x)	338(x)
4	252(o)	477(o)	339(o)
5	253(x)	476(x)	352(x)
6	253(o)	477(o)	337(o)
7	256(x)	477(x)	348(x)
8	256(o)	475(x)	343(x)
9	257(x)	475(o)	344(o)
10	255(x)	-	344(o)
11	254(o)	-	345(x)
12	254(x)	-	345(o)
13	253(x)	-	345(x)
min.	252	474	331
avg.	254	476	342
max.	257	477	352
σ	1.44	0.99	5.40
Theoretical ORP value	264	476	365-375

Note : *○ : Stirring

x : no stirring

그 결과 Quinhydrone Solution은 평균값이 254mV로서 이론치인 264mV보다 약 10mV가량 낮게 나타났지만, 1~2분후에 전위치가 안정되며 표준용액의 제조가 간편하다. 또한 전극검정시 전위치가 이론치의 ±10mV정도에서는 전극상태가 양호한 것을 나타내기 때문에 사용이 가능하다.

Quinhydrone용액은 유기화합물의 산화환원대로서 실측할 수 있는 수용액이며 Quinone과 Hydroquinone을 가진 수용액에 침적시키면 백금전극은 가역전극과 같이 나타난다. Quinone과 Hydroquinone의 관계를 다음 식으로 나타낼 때 백금전극은 Nernst식에 따라 변화한다.



$$E = 0.6994 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Quinone}][\text{H}^+]^2}{[\text{Hydroquinone}]}$$

따라서 Quinhydrone(Quinone과 Hydroquinone의 1:1분자착체)의 수용액에 침적시킨 Pt극(Quinhydrone 전극이라고 함)은 pH에 따라 다음

과 같이 전극의 전위가 변화한다.

$$E[V]=0.6994-0.059pH$$

pH>8이상이 되면 Quinhydrone의 전리가 발생되며 또한 공기산화로 받기 때문에 사용할 수 없다.

Quinone은 황색, Hydroquinone은 무색이지만 (1:1)착체의 Quinhydrone의 결정은 갈색이다. 이것은 결정내에서 전자가 Hydroquinone으로부터 Quinone으로 이동하기 쉽기 때문이다.

즉, Quinhydrone의 결정내에서 산화환원이 매우 발생되기 쉽기 때문이다.

한편, Standard Ferrous Ferric Solution은 476mV로서 이론치와 같은 값을 보였고 마지막으로 Acidity Solution은 342mV로서 이론치보다 상당히 낮은 값을 보여 세가지 검정용액중 가장 정도가 떨어졌다. 또한 Acidity Solution의 표준편차는 다른 두 용액보다 높은 5.40으로 안정도 및 재현성에서도 다른 두가지 검정용액보다 떨어지는 것으로 나타났다. 한편 Ferrous Ferric Solution은 본 검정용액중 가장 이론치(476mV)에 근접한 값을 보여주었으며 실내연속실험도중 매주 1~2회 정도의 전극검정에서도 476~480mV의 값을 나타내어 본 실험에서 사용한 검정표준용액중 가장 탁월한 것으로 판단되었다. 그러나 필자가 기 수행한 전극검정실험에서 표 3.3과 같이 Quinhydrone이 이론치에 가

장 가까운 용액으로 발표하였다. 한편 T.S.Light는 그의 보고서에서 ferrous Ferric용액이 전극검정용액으로서 가장 안정도가 높고 이론치와 같은 476mV를 보여줌으로서(표 3.4) 가장 정도가 높은 용액으로 보고하였다. 또한 이 용액은 Nernst식에서 알 수 있듯이 2가철(Ferrous)과 3가철(Ferric)의 비가 4% 변함에 따라 1mV의 변화를 유발시키게 된다. 더우기 이 용액의 안정도에 관해서는, 개방된 비이커에 교반시키면서 전위치를 측정했을때 일주일 동안에 3mV 증가했다고 보고했다.

검정액의 보존 방법으로는 자외선 등의 영향을 받지 않는 장소이며 냉암소에 보존해야 한다. 검정액의 보존기간은 Ferrous Ferric용액 및 Quinhydrone용액에 대해서는 약 1개월정도는 안정하였다. (다음호에 계속)

표 3.4 각 참조전극에 대한 백금전극의 전위치 (25°C. 표준 Ferrous-Ferric 용액)

Reference electrode	EMF, mV
Hg, Hg ₂ Cl ₂ , satd KCl(SCE)	+430
Ag, AgCl, 1.00M KCl	+439
Ag, AgCl, 4.00M KCl	+475
Ag, AgCl, sat'n KCl	+476
Pt, H ₂ (p=1), H ⁺ (a=1)(SHE)	+675

Source : Truman S. Light(1972)

표 3.3 전극검정용액에서의 전위치 (Pt vs · E_{AgCl})

Calibration Solution	Run No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Quinhydrone	pH 4.01 Solution (0.05M)	265 ○ open	256 × open	256 ○ shut	256 × shut	265 ○ open	258 × open	257 × shut	267 ○ open	268 ○ shut	260 × open
	pH 6.86 Solution (1:1)	129 ○ shut	112 ○ open	99 ○ shut	129 ○ open	93 ○ shut					
A Standard Ferrous Ferric Solution		456 ○ open	456 × open	458 ○ open	456 × open	454 ○ shut	436 × shut	450 × shut	450 ○ open	442 ○ shut	459 ○ open
	N/10 H ₂ SO ₄ Acidity M/20 FeSO ₄ Solution	320 ○ shut	335 ○ shut	328 ○ shut	326 × shut	385 ○ open	356 ○ open	346 × open			

(Note) ○ : Stirring, × : no stirring
Open : Exposed to the air
Shut : closed from the air