

Ammonia 전극 설명서

목 차

Introduction

기본 장치	2
준비 용액	2
전극의 조립 방법 및 보관 방법	
전극의 조립	3
Membrane의 확인	3
Membrane의 교체방법	3
전극의 보관방법	3
측정시 유의사항	
측정시 유의사항	3
시료의 보관방법	4
시료의 준비	4
측정 단위	4
전극의 특성	
재현성	4
전극의 작동에 영향을 주는 요소	5
방해물질	5
용해물질의 영향	5
착물형성	5
온도의 영향	5
전극의 감응	6
검출한계	6
pH 효과	7
전극의 수명	7
전극의 기울기 확인	7
pH/mV meter 이용	7
Ion meter 이용	7
측정방법	
암모니아의 직접 측정	8
pH/mV meter 이용	8
Ion meter를 이용한 측정	9
pH/mV meter를 이용한 낮은 농도의 암모니아 측정	9
막(membrane)을 적시는 용액에서의 암모니아 측정(pH/mV meter 이용)	10
전극 이론	
전극의 작동	11
암모니아의 화학적인 성질	11
문제해결방법	
기본 요소	12
발생문제에 따른 문제 해결 방법	14
Ammonia 전극의 기본적인 특성	16
구매에 필요한 자료	16

1. Introduction

기본 장치

1. pH/mV meter 혹은 이온 meter
2. Semi-logarithmic 4-cycle graph 종이 : Meter를 mV mode로 사용할 때 보정곡선을 그릴 수 있는 종이 필요
3. 자석 교반기(magnetic stirrer) & 교반기용 자석 막대기(magnetic stirring bar)
4. pHOenix Ammonia 전극, Cat. No. NH31501.

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. **pHOenix Ammonia Standard, 0.1 M NH₄Cl, Cat. No. NH3AS01.**
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채우고 NH₄Cl 5.35 g을 넣는다. 플라스크를 잘 흔들어 고체를 녹이고(손으로 흔들어 녹이거나 자석 교반기를 이용 함) 플라스크의 표시 부분까지 증류수를 채워 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다.
3. **pHOenix Ammonia Standard, 1000 ppm NH₃ as N, Cat. No. NH3AS02.**
제조 방법 : NH₄Cl 3.82 g을 위와 동일한 방법으로 녹여 용액을 준비한다.
4. **pHOenix Ammonia Standard, 100 ppm NH₃ as N, Cat. No. NH3AS03.**
제조 방법 : NH₄Cl 0.382 g을 위와 동일한 방법으로 녹여 준비한다.
5. **pHOenix Ionic Strength Adjuster (ISA) Solution, 10 M NaOH, Cat. No. NH3IS01.**
제조 방법 : 증류수를 반정도 채운 1L volumetric flask에 NaOH 400 g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 녹인다. 용액을 냉각시키고 증류수로 플라스크의 표시부분까지 채워 흔든 뒤 플라스틱 병에 보관한다.
6. **pHOenix Ionic Strength Adjuster (ISA) Solution, 5M NaOH/0.05M Disodium EDTA/10% Methanol with Color Indicator.**
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 200 g의 NaOH를 넣는다. 플라스크를 흔들어 알갱이를 녹이고 disodium EDTA 18.61 g을 첨가하여 고체가 용해될 때까지 다시 흔들어준 후 용액을 냉각시킨다(A용액). 또 다른 비이커(150 ml)에 thymolphthalein 적은 양(10-20 mg)을 담고 methanol 100 ml를 넣어 녹인다.
이 methanol 용액을 위에서 만든 A용액이 담겨진 비이커에 옮기고 잘 섞어준다 (용액이 검푸른 색으로 변함). 증류수를 플라스크 표시부분까지 채워 섞어준다.
7. **pHOenix Ammonia Electrode Filling Solution, Cat. No. NH3IF01.**

Ionic Strength Adjuster(ISA)를 사용하는 이유;

측정된 전위에 해당하는 농도는 이온의 농도가 아니라 이온의 활동도이다.

활동도와 농도는 활동도 계수에 의해 관련된다. 전극 이론을 참고한다.

또한 활동도 계수는 이온세기에 의존하므로 전체 이온세기를 일정하면서 높은 값으로 유지하기 위해서 ISA를 첨가한다. 따라서 ISA는 보통 농도가 크며 이를 첨가함으로써 전체 이온세기는 0.1M 정도로 맞춰진다. ISA는 이러한 역할 이외에도 pH를 맞춰주거나 다른 방해물질들을 약간 제거하기도 한다.

2. 전극 조립방법 및 보관방법

전극을 건조시킨다. 전극을 사용하기 전에 뚜껑을 빼고 외부 몸체로부터 내부 유리 전극을 꺼내어 적어도 2시간 동안 **filling solution**에 내부 유리 전극의 끝부분을 담가 놓는다. **Internal filling solution**(2~3ml)으로 외부 몸체의 반정도를 채우고 내부 유리전극을 다시 끼워 큰 뚜껑을 꼭 조여질 때까지 돌려 끼운다. 전극을 사용하는 동안 전극의 바닥에 공기방울이 생기는 것을 피하기 위해 수직에서 $\angle 20^\circ$ 가 기울도록 전극 holder에 조립된 전극을 놓는다.

막(membrane)의 확인

막에 생긴 작은 구멍이나 손상은 전극 고장의 원인이 되기 때문에 매번 새로 조립한 전극으로 막을 확인해야 한다. 새로 조립한 전극을 pH/mV meter에 연결하고 전극의 끝부분을 증류수에 담가놓는다. 약 15분 동안 증류수를 교반하여 meter가 읽는 값을 기록한 후 ISA 용액을 첨가한다. 표시되는 값이 음의 방향으로 심한 변화가 생길 경우 막이 손상된 것이므로 막을 교체해야 한다.

막(membrane)의 교체방법

1. 바깥 몸체에서 작은 뚜껑을 돌려 빼고 epoxy 바깥 몸체로부터 내부 유리 몸체를 빼낸다.
2. 바깥 몸체에서 아랫부분의 뚜껑을 돌려 빼고 전극의 끝부분을 열어 오래된 막을 꺼낸다.
3. 제공된 핀셋을 이용하여 새로운 막의 모서리 부분을 잡아 종이를 떼어낸 후 전극몸체를 엄지 손가락과 집게손가락으로 잡는다.
4. 가는 실에 막의 한쪽 모서리를 올려놓고 엄지손가락으로 잡는다.
5. 새로운 막으로 구멍을 매끄럽게 덮기 위해서 새로운 막을 길게 편다. 가는 실에 막의 다른쪽 모서리를 올려놓고 집게손가락으로 잡는다.
5. 바닥의 뚜껑을 가는실 위에 있는 막에 올려놓고 꼭 조여질 때까지 돌려 끼운다. 막에 주름이나 구멍이 없는지 확인하거나 위 단계를 다시 반복한다.
5. 제공된 주사기를 사용하여 **internal filling solution** 약 2 ml를 바깥 몸체에 채운다.
6. **Internal filling solution**을 포함하는 epoxy 바깥 몸체에 유리 내부 몸체를 놓고 꼭 조여질 때까지 위쪽의 뚜껑을 돌려 끼운다.

전극의 보관방법

만약 전극이 공기 중에 노출되어 오차가 발생한다면, 감지 원소와 막의 안쪽 공간이 건조되었기 때문이다. 이러한 경우에 케이블을 약간 당겨 막으로부터 유리전극을 끌어당겨 새로운 **filling solution**을 넣음으로써 오차를 제거할 수 있다.

낮은 농도에서 측정할 경우 측정 중간에 전극을 보관할 때 pH 4의 완충용액에 전극을 넣어둔다. 보통 농도에서 측정할 경우에는 측정 사이에 NaOH가 첨가된 0.001 M 혹은 10 ppm 표준용액에 전극을 보관한다.

만약 하룻밤 동안 혹은 일주일 이상 암모니아 전극을 보관할 경우, NaOH를 첨가하지 않은 0.1M 표준용액에 전극의 끝부분을 담가둔다. pH 4의 완충용액에 하룻밤이상 보관하지 않는다.

3. 측정시 유의사항

1. 시료를 준비한 후 즉시 측정해야 한다. 만약 측정이 가능하지 않다면 시료의 보관방법에 따라서 시료를 보관해야 한다. 150 ml 비이커에 100 ml 염기성 용액을 넣어 교반할 경우, 실온에서 6 시간 동안 암모니아의 손실은 약 50%이다.
2. 암모니아 기체의 손실을 피하기 위해서 시료 혹은 표준용액을 포함하는 비이커를 측정하는 동안 뚜껑을 덮는다. 또한 표면적은 작으면서 부피가 큰 비이커를 선택해야 한다.
3. 암모니아 ISA, 10 M NaOH는 측정하기 바로 전에 첨가한다.

4. 측정하는 동안 모든 시료와 표준용액을 같은 온도로 유지한다(1℃의 온도차는 2% 오차를 발생시킨다).
 5. 모든 시료는 수용액상태이어야 한다.
 6. 측정하는 동안 증류수로 전극을 항상 깨끗이 닦고 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
 7. 정확한 측정을 위해 일정한 속도로 저어준다. 교반기는 용액의 온도를 변화시킬 수 있을 정도의 충분한 열이 발생하기 때문에 교반기와 비이커 사이에 스티로폼 같은 절연 물질을 넣어주면 이러한 영향을 쉽게 제거할 수 있다.
- 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 있는지를 항상 확인한다.

시료의 보관방법

시료를 준비한 후 가능한 한 즉시 측정한다. 시료와 전극사이의 온도 평형이 이루어지도록 충분한 시간동안 전극을 용액에 넣어둔다.

만약 시료를 즉시 측정할 수 없다면 시료 1ℓ에 0.5 ml의 1M HCl을 첨가하여 약산(pH 6)으로 만든 후(용액의 모든 암모니아를 암모늄으로 전환시켜 보관하기 위해서) 뚜껑이 있는 용기에 담아 뚜껑을 확실하게 닫는다.

측정하기 전에, 이 시료에 10M NaOH를 첨가하여 약염기의 용액으로 만든다.

시료의 준비

측정하기 전에 **sodium hydroxide** 완충용액(**ISA**)을 표준용액과 시료에 첨가해야 한다. 10M NaOH를 첨가함으로써 모든 시료와 표준용액이 pH 11 ~ 14 사이에 놓이게 된다. 이 범위에서 모든 암모늄 물질은 암모니아로 전환된다.

측정단위

암모니아의 측정단위는 moles/liter, ppm nitrogen, ppm ammonia, 혹은 다른 농도단위로 표현할 수 있다.

표1. 농도 단위 변환 factors

<u>moles/liter</u>	<u>ppm N</u>	<u>ppm NH₃</u>
10 ⁻²	140.0	170.0
10 ⁻³	14.0	17.0
10 ⁻⁴	1.4	1.7

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극측정을 ;2%까지 재현할 수 있다. 온도의 변화, 이동, 그리고 noise 같은 요소는 재현성에 영향을 준다. 그러나 재현성은 전극의 작동 범위에 해당하는 농도에 무관하다.

전극의 작동에 영향을 주는 요소

1. 방해물질

휘발성의 아민을 제외하고 대부분의 기체는 염기성 용액에서 이온형태로 전환되기 때문에 대부분의 기체는 암모니아 전극의 측정을 방해하지 않는다. 이온성 물질은 기체를 흡입할 수 있는 막을 통과하지 못하며 전극의 작동을 직접적으로 방해하지 않지만 용액에서 이온의 정도는 암모니아의 용해도를 변화시킬 수 있다. 시료 용액과 표준용액에서 이온의 수가 같다면 아무 영향이 없다. 결과가 예상보다 낮게 나오는 것은 어떤 금속 이온이 존재하여 그 이온의 착물형성이 암모니아에 영향을 주므로 직접 측정에서 오차가 발생하기 때문이다.

2. 용해 물질의 영향

전극의 방해물질일 가능성이 있는 물질은 수증기이다. Internal filling solution의 농도는 수증기 형태의 물이 전극의 막을 통하여 움직일 때 변화한다. 이러한 변화는 전극의 drift로 나타날 것이다. 만약 용액에 용해된 물질의 전체 정도인 osmotic strength가 1M 이하이고 시료와 전극의 온도가 같다면 수증기의 이동은 아무 문제가 되지 않는다.

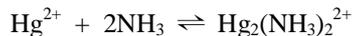
Osmotic strength가 낮은 시료는 10M NaOH를 첨가함으로써 자동적으로 level이 맞추어진다. 만약 시료가 1M 보다 큰 osmotic strength를 가진다면, 측정하기 전에 희석시킨다. 그러나 이 희석으로 인해 암모니아의 농도가 $10^{-5}M$ 이하로 감소해서는 안된다. 만약 이러한 이유로 희석이 가능하지 않다면 전극의 filling solution의 osmotic strength를 맞춤으로써 측정할 수 있다. 전극의 filling solution에서 용해된 물질의 전체 level은 10 ml 전극의 filling solution에 sodium nitrate ($NaNO_3$) 0.425 g을 첨가하여 맞출 수 있다.

* filling solution : 0.53 % NH_4Cl + 99.47 % water \rightarrow 1.0 M NH_4Cl \rightarrow 1.0 M ionic strength

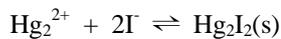
Sodium nitrite를 filling solution에 첨가할 경우 ionic strength는 1.5 M로 높아진다.

3. 착물형성

금속 착물은 암모니아와 여러 가지 금속이온에 의해 형성된다. 수은, 구리, 금, 은, 니켈, 아연, 코발트, 그리고 카드뮴의 착물은 기본 용액에서 수산화 이온 착물이나 침전물의 형성으로 제거할 수 있다. 암모니아의 농도가 $10^{-3}M$ 이하이고 수산화 이온이 $10^{-1}M$ 로 존재할 때, 수은과 암모니아 사이에서 착물이 형성된다.



시료의 전체 암모니아는 수은이 다른 물질과 결합하였을 때 측정될 수 있기 때문에 이러한 목적으로 요오드를 첨가한다.



ISA(10M NaOH)의 사용은 수산화 이온의 농도가 높기 때문에 시료 내에서 금속 착물의 형성을 막는다.

4. 온도의 영향

표2는 온도변화에 따른 전극의 이론적인 감응을 표시한 것이다. 온도가 변화함에 따라서 전극의 감응이 이동하고 기울기가 변화한다. 따라서 표준용액과 시료는 같은 온도로 유지되어야 한다.

$10^{-3} M$ 용액일 경우에 $1^\circ C$ 변화로 2% 오차가 발생한다.

온도가 높을 경우 용액으로부터 기체가 더 빠른 속도로 방출된다.

표 2. 온도에 따른 전극의 기울기 값

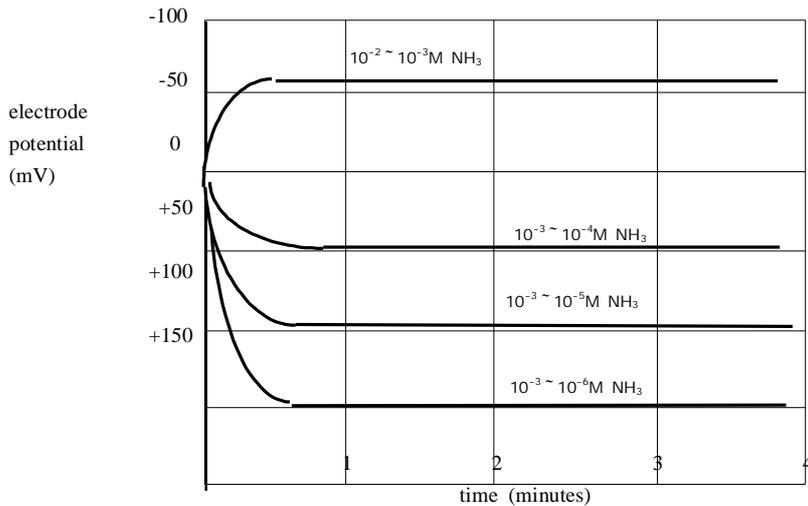
온도 (°C)	S
0	54.20
5	55.20
10	56.18
15	57.17
20	58.16
25	59.16
30	60.15
35	61.14
40	62.13

전극의 감응

암모니아의 농도에 대한 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 그려 56 mV/decade의 기울기의 일직선을 얻는다(그림 2 참조).

4; $10^{-6}M$ (0.07 ppm NH_3 혹은 0.06 ppm N) 이상의 암모니아 농도에서는 전극이 적당한 감응시간을 나타낸다(1분 이내에 전극 전위의 안정성이 95%에 도달한다). 이 농도 이하에서는 감응 시간이 더 길어지고 암모니아의 손실로 오차가 발생한다. 그림 1은 암모니아 농도의 변화에 따른 암모니아 전극의 감응 시간을 나타낸다.

그림 1. NH_3 의 변화에 따른 전극의 감응 시간



검출 한계

순수한 암모니아 용액에서 전극의 검출한계는 용액의 농도가 1M 이상일 경우이다. 용액의 농도가 1M 이상일 경우 암모니아가 공기로 빠르게 손실되므로 만약 암모니아 용액의 농도가 1M 이상이라면 1M과 $1.0 \times 10^{-1}M$ 사이로 희석해서 사용하거나 4 혹은 5 중간 point에서 전극을 보정한다. 또한 용액의 농도가 $1 \times 10^{-6}M$ 이하일 경우에도 검출한계를 보인다. 그림1은 낮은 농도의 암모니아에서 이론적인 감응과 실제 감응의 비교를 나타낸다. $10^{-5}M NH_3$ 이하의 암모니아를 측정할 경우 낮은 농도의 측정 방법을 이용한다.

pH 효과

암모니아 전극은 **pH 11 ~ 14**에서 사용할 수 있다. ISA를 사용하여 pH를 11이상으로 맞추므로써 용액내의 암모늄 물질을 암모니아로 전환시킬 수 있다.

전극의 수명

암모니아 전극은 보통 실험실에서 사용할 경우 6달 정도 사용할 수 있다. 사용에 따라 작동 수명이 몇 달로 단축될 수도 있다. 감응 시간이 길어지고 보정곡선의 기울기가 감소할 경우에 막(membrane)을 교체하여야 한다.

전극의 기울기 확인 (* 측정하는 동안에도 계속 저어준다)

; 전극이 올바르게 작동하는지 알아보기 위하여 기울기를 확인한다.

전극의 기울기는 보통 농도 차가 10배인 표준용액 두 가지를 이용하여 측정한다.

1. pH/mV meter 이용

1. 150 ml 비이커에 증류수 100 ml와 ISA 1 ml를 넣어(만약 silver나 mercury가 존재할 가능성이 있다면, NaOH 용액 대신 NaOH/EDTA 용액을 사용) 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다(용액 A).
2. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다(만약 전극의 끝부분에 공기방울이 있을 경우 전극을 다시 용액에 넣으면 공기방울을 제거할 수 있다).
3. 피펫을 사용하여 표준용액인 0.1 M 혹은 1000 ppm 표준용액 1 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 첨가한다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 mV로 기록한다.
4. 피펫을 사용하여 위에서 사용된 동일한 암모니아 표준용액 10 ml를 앞에서 준비한 용액(A)넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 mV로 기록한다.

(3)과 (4)에서 기록된 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 20 ~ 25°C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 56 ± 3 mV의 차이가 얻어질 것이다.

만약 전위의 변화가 이 영역을 벗어난다면 문제해결 방법을 참고한다.

기울기는 농도가 10배로 변화할 때 나타나는 전위의 변화로 정의된다.

2. Ion meter 이용

1. 0.1 M 혹은 1000 ppm 암모니아 표준용액을 이용하여 serial 희석방법으로 농도가 10배로 변화하는 낮은 농도의 암모니아 표준용액을 두 가지 준비한다.
2. 150ml 비이커에 농도가 낮은 표준용액 100 ml 와 ISA 1 ml를 넣는다. 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어주면서 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
3. Meter가 농도 mode에 있는지를 확인한다.
4. Meter를 측정된 표준용액의 농도에 맞추고 meter 제조회사의 설명서에 따라서 이 값을 memory로 고정시킨다.
5. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
6. 150 ml 비이커에 높은 농도의 표준용액 100 ml와 ISA 1 ml를 넣어 자석교반기로 일정한 속도로 저어주면서 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
7. Meter를 측정된 표준용액의 농도에 맞추고 이 값을 memory로 고정시킨다.

Meter 제조회사의 설명서에 따라서 전극의 기울기를 읽는다. 기울기가 90-100%이면 올바른 전극의 작동을 나타낸다. 만약 기울기가 이 영역 내에 있지 않다면 문제해결방법을 확인한다.

※ 이스텍의 **Ion meter**를 이용할 경우 기기 설명서에 적혀진 보정방법을 이용하여 기울기를 확인한다.

5. 측정 방법

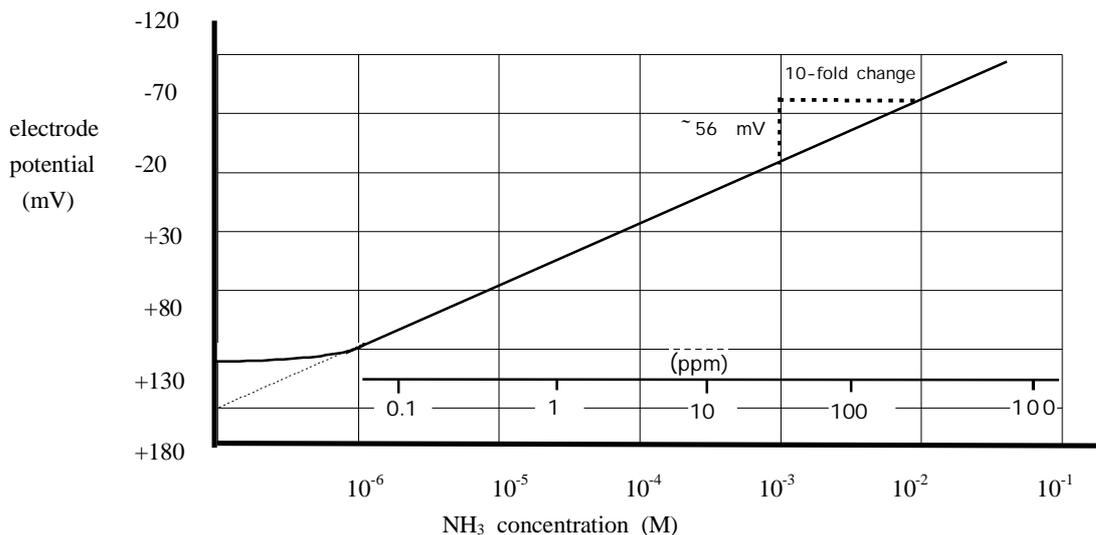
암모니아의 직접 측정

; 직접측정에는 pH/mV meter를 이용하는 경우와 Ion meter를 이용하는 경우 두 가지가 있다. 시료와 표준용액의 이온세기는 ISA를 첨가함으로써 같아진다. 시료와 표준용액의 온도는 같아야 한다.

1. pH/mV meter 이용

1. 0.1 M, 1000 ppm 표준용액을 희석하여 $10^{-2}M$, $10^{-3}M$, $10^{-4}M$, 혹은 1000, 100, 10 ppm 암모니아 표준용액을 준비한다. 표준용액 100 ml당 ISA 1ml를 첨가한다. 만약 시료가 0.1 M 이상의 이온세기를 가진다면 시료와 비슷한 성분의 표준용액을 준비한다.
2. 위에서 희석한 용액 중 가장 농도가 낮은 용액($10^{-4} M$ 혹은 10 ppm)을 자석교반기에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
3. 자석 교반기에 중간 농도의 용액($10^{-3} M$ 혹은 100 ppm)을 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
4. 가장 농도가 짙은 용액($10^{-2} M$ 혹은 1000 ppm)을 교반기에 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.

그림 2. 암모니아 전극의 보정곡선



5. 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태) 변화에 따른 mV(세로 축)를 표시하여 그래프로 그린다. $1.0 ; 10^{-5}M$ 이하로 보정곡선을 연장하여 그린다. 그림 2는 일반적인 보정곡선이다. 곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형부분에서는 직접 측정 방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 측정 방법을 따른다.
6. 건조된 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 ISA 1 ml를 넣고 자석 교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다. 전극의 끝부분을 용액에 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 시료의 농도를 구한다.
7. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 실온에서 변화가 없다는 가정 하에 전극을 중간 농도의 표준용액에 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 위의 단계3에서 기록된 값과 이 값을 비교한다. 0.5 mV 이상 차이가 나거나 실온에서 변화한다면 위의 2-5 단계를 반복하여 실행한다. 보정은 매일 새로이 실시해야 한다.

2. Ion meter를 이용한 직접 측정

1. 0.1 M, 1000 ppm 암모니아 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 암모니아 표준용액을 두 가지 이상 준비한다. 위의 표준용액 100 ml에 ISA 1 ml를 각각에 첨가한다.
2. 위에서 준비한 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인한다.
3. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
4. Meter를 암모니아 표준용액의 농도에 맞추고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
5. 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다.
6. 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. 과정 3)-4)를 재 실시한다.
7. 낮은 농도의 시료를 측정할 경우에, 세척하여 건조시킨 전극을 증류수 100 ml와 ISA 1 ml를 포함하는 용액에 넣어 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕 값을 고정시킨다.
8. 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 ISA 1 ml를 넣고 자석교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝을 넣고 meter에 표시되는 값이 안정해지면 meter display로부터 직접 농도를 구한다.
9. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 실온에서 변화가 없다는 가정 하에 첫 번째 암모니아 표준용액에 전극을 담근다. 읽는 값이 안정해지면 위의 단계3에서 기록된 값과 이 값을 비교한다. 0.5 mV 이상 차이가 나거나 실온에서 변화한다면 위의 2-6 단계를 반복하여 실행한다. 보정을 매일 새로이 실시해야 한다.

※ 이스텍의 Ion meter를 이용할 경우 기기 설명서에 적혀진 보정 및 측정방법을 참고한다.

낮은 농도의 암모니아 측정; pH/mV meter를 이용

암모니아의 농도가 낮을 경우, 막을 통한 암모니아 확산 속도가 느리고 internal filling solution과 암모니아 사이의 평형속도가 느리므로 감응시간이 오래 걸린다. 만약 internal filling solution을 암모니아가 녹아있는 증류수(1:10)로 희석한다면 낮은 농도의 용액에서 감응시간을 향상시킬 수 있다. 암모니아가 녹아있는 pH 4의 완충용액에 전극의 끝부분을 넣었다가 시료에 전극을 넣게 되면 측정 속도를 증가시킬 수 있다.

표준용액과 시료의 뚜껑을 항상 덮어두고 용액은 표면적이 작으면서 부피가 큰 용기에 담아 공기로부터 암모니아의 흡수를 피한다.

보정곡선의 비선형부분에서는 낮은 농도의 암모니아 측정 방법을 이용한다(그림2 참고). 이 방법은 $1.0 \times 10^{-5} M$ 이하를 포함하는 암모니아 시료에 이용한다.

1. pH 4의 완충용액 100 ml를 150 ml 비이커에 넣고 자석교반기를 이용하여 저어준다. 약 3분 동안 전극의 끝부분을 용액에 넣어둔다.
2. 0.1M이나 1000 ppm 표준용액을 serial 희석하여 $10^{-2} M$ 혹은 100 ppm 암모니아 표준용액을 준비한다.
3. 2500 ml erlenmeyer 플라스크에 증류수 1000 ml와 10 M NaOH 10 ml를 넣어 자석교반기로 저어준다. 전극을 세척하여 이 용액에 넣는다. Meter가 mV mode로 되어있는지를 확인한다.
4. 1 ml graduated 피펫 (A)와 2 ml 피펫 (B)로 보정용액에 $10^{-2} M$ 혹은 100 ppm 희석용액을 표3을 참고하여 첨가한다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다. 농도(가로축-로그형태)에 대한 전극전위, mV(세로축)를 semi-logarithmic graph 종이에 그려 보정곡선을 얻는다.
5. 전극을 세척한 후 3분 동안 pH 4의 완충용액에 넣어둔다.
6. 1000 ml 비이커에 시료 100 ml를 넣고 10 M NaOH 1 ml를 첨가하여 자석교반기로 저어준다. 전극을 세척한 후 용액에 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 전위를 기록한다.

표 3. 증류수 1000 ml와 10M NaOH 10 ml에 $10^{-2} M$ 혹은 100 ppm 표준용액을 첨가한 후의 농도값

	단계	피펫	첨가 부피(ml)	농도	
				M	ppm
1	A	0.10	9.9×10^{-7}	0.01	
2	A	0.10	2.0×10^{-6}	0.02	
3	A	0.20	4.0×10^{-6}	0.04	
4	A	0.20	5.9×10^{-6}	0.06	
5	A	0.40	9.9×10^{-6}	0.10	
6	B	2.00	3.0×10^{-5}	0.30	
7	B	2.00	4.9×10^{-5}	0.49	

피펫 A = 1 ml graduated pipet, 피펫 B = 2 ml pipet

7. 보정곡선으로부터 농도를 결정한다(새로이 준비된 용액으로 매일 새로운 보정곡선을 준비한다).

막(membrane)을 적시는 용액에서의 암모니아 측정 (pH/mV meter를 이용)

암모니아 전극의 막은 기체를 흡입할 수 있다. 또한 소수성이기 때문에 물은 막의 구멍으로 스며들지 않으므로 물로 인해 막이 젖지 않는다. 비수용성 용액이나 막을 적시는 계면활성제 포함하는 용액은 막으로 스며들 것이다. 그 결과, 라텍스 페인트 혹은 나일론 같은 비수용성 시료와 오물 같은 계면활성제를 포함하는 용액은 측정 오차의 원인이 된다. 이러한 시료의 암모니아를 측정하기 위해서는 전극을 시료 위에 위치해 놓는다.

수증기는 기체 상에서 암모니아와 반응하기 때문에 수증기를 포함하는 밀폐된 계에서 10^{-3} M (14 ppm) 이상의 용액을 측정할 수 있다.

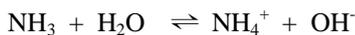
비수용성 용액과 계면활성제를 포함하는 시료에서 암모니아는 10M NaOH로 pH 11-13의 시료를 맞춤으로써 측정할 수 있다. 시료를 측정한 후, 이 시료를 넣고 공기가 2/3 부피를 포함하기에 충분한 erlenmeyer 플라스크에 옮긴다. 플라스크에 자석 교반기용 막대를 넣고 (전극을 넣기에 충분히 큰) one-hole rubber stopper를 플라스크에 끼우고 전극을 고무 뚜껑에 끼워 플라스크의 수면 바로 위까지 삽입한다. 밀폐된 플라스크는 수증기로 포화된 기체를 가진 공기로 완전히 밀폐된 계를 형성한다. 여기서 암모니아의 부분압은 용액과 평형관계에 있다.

기체상의 측정에서는 표준용액을 사용하여 밀폐된 플라스크에서 전극을 보정한다. 암모니아 전극에 대한 감응 시간은 계면활성제가 없는 수용액에서보다 기체 상에서 더 오래 걸린다.

6. 전극 이론

전극의 작동

pHoenix Ammonia Gas-Sensing Electrode에서 시료용액으로부터 전극의 내부 용액을 분리하기 위해 기체를 흡수할 수 있는 막을 이용한다. 암모니아의 부분압이 막의 양쪽에서 같아질 때까지 막을 통해서 용해된 시료의 암모니아가 확산된다. 암모니아의 부분압은 암모니아의 농도에 비례한다. 막을 통해서 확산하는 암모니아는 filling solution에 있는 물과 약간 가역적으로 반응하면서 internal filling solution에 용해된다.



위의 평형식으로 부터 다음의 평형 상수를 유도할 수 있다.

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Internal filling solution은 염화 암모늄을 충분히 많이 포함하고 있기 때문에 암모늄 이온 농도가 일정하다고 생각할 수 있다. 결과적으로,

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_3] ; \text{상수}$$

내부 기준 원소와 관련되어 전극의 감지 원소의 전위는 수산화이온 농도의 변화에 따라서 Nernstian 방법으로 변화한다.

$$E = E_0 - S \log [\text{OH}^-]$$

여기서 S는 전극의 기울기이다.

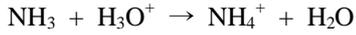
수산화 이온의 농도가 암모니아 농도에 비례하기 때문에 암모니아에 대한 전극의 감응도 또한 Nernstian 식을 따른다.

$$E = E_0^1 - S \log [\text{NH}_3]$$

E_0^1 은 기준전극을 나타내고 이 값은 internal filling solution에서 일정한 chloride에 감응하는 내부 기준 원소에 의해 부분적으로 결정된다.

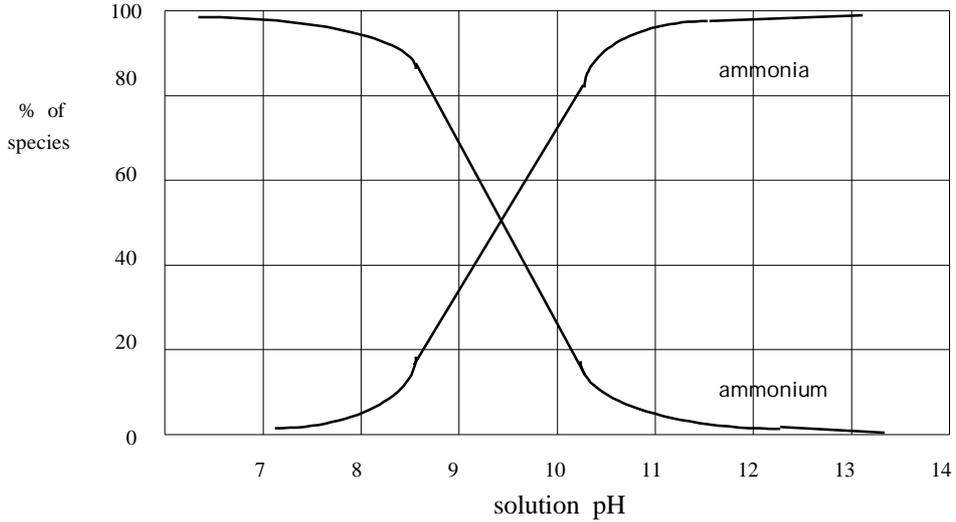
암모니아의 화학적인 성질

앞에서 설명된 바와 같이 암모니아는 암모늄 이온 형태로 물에 용해된다. 암모니아는 또한 수소 이온과 반응하여 암모늄 이온을 형성한다.



암모늄 이온과 암모니아의 상대적인 양은 용액의 pH에 의해 결정된다. 산성 용액에서와 같이 모든 암모니아는 수소 이온과 즉시 반응하여 암모늄이온으로 전환된다. 암모니아의 반은 약 pH 9.3에서 암모늄 이온의 형태로 존재할 것이다(그림 3 참조).

그림 3. pH 함수에 따른 암모니아와 암모늄의 비율



이론적으로 pH를 알고 있다면, 암모니아와 암모늄 이온의 비율 계산할 수 있다. A. Martell과 R. Smith in Critical Stability Constants, Plenum Press, New York, 1974, state :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-\text{pH}}[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

at 25 °C, X = 0.1
where pK ~ 9.3

암모늄과 암모니아의 비는 다음과 같다.

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{10^{-\text{pH}}}{K} = 10^{9.3-\text{pH}}$$

온도와 이온의 세기는 K의 값을 변화시키는 원인이 된다. 예를 들어, 25°C에서 X=0.1일 경우 pK가 9.3 이라면 이온세기 X가 1.0으로 증가할 경우 25°C에서 pK는 9.4가 된다.

7. 문제 해결 방법

기본 요소

문제해결에 있어서 가장 중요한 원칙은 system을 구성하는 성분을 교대로 각각 조사한다. System의 구성성분은 1) meter, 2) 유리기구, 3) 전극, 4) 표준용액 및 시약, 5) 시료, 6) 측정기술 등이다.

1. Meter

Meter는 오차를 제거할 수 있는 가장 기본적인 구성성분이다. 대부분의 meter는 설명서에 있는 방법을 확인하는 기구로 제공되고 문제해결을 위해 필요하다. 앞에서 설명된 방법을 고려하여 지시된 바와 같이 meter가 작동하는지 그리고 모든 단계에서 안정한지를 확인한다.

2. 유리기구

정확한 측정을 위해서 깨끗한 유리기구는 필수적이다. 유리기구를 중성세제로 깨끗이 닦아서 증류수로 완전히 세척한 후 건조시켜 물방울을 완전히 제거한다.

3. 전극

전극은 전극의 기울기를 확인한다.

1. 전극의 기울기 확인에서의 방법에 따라 증류수를 사용하여 확인한다.
2. 만약 전극의 반응이 예상한 바를 벗어난다면, 전극의 조립과 막의 확인 과정을 실시하여 전극의 기울기를 다시 확인한다.
3. 만약 전극이 아직도 지시된 바와 같이 실행되지 않는다면, 전극의 내부 몸체의 확인 과정에 지시된바와 같이 암모니아 전극의 내부 몸체가 올바르게 작동하는지를 확인한다.
4. 만약 전극의 안정성과 기울기를 확인하였으나 측정문제가 계속 나타난다면 표준용액의 농도가 불순한 경우, 시료가 방해물질을 포함하거나 착물을 형성할 경우, 혹은 측정기술에서 생긴 오차로 인한 것이다(아래의 표준용액, 시료, 그리고 측정기술을 확인한 다).
5. 결함이 있는 전극을 대체하기 전에 설명서를 보고 다시 확인한다.
 - 전극을 깨끗이 세척한다.
 - 전극을 올바르게 준비한다.
 - 적합한 filling solution, 완충용액, 그리고 표준용액을 사용한다.
 - 올바르게 측정한다.
 - 문제해결방법 란을 재확인한다.

4. 표준 용액

표준용액은 결과에 많은 영향을 준다. 문제가 발생했을 경우, 항상 표준용액을 다시 준비하는 것이 시간을 절약하는 방법이다. 오차는 준비된 표준용액의 오염, 희석의 정확성, 증류수의 순도, 혹은 농도의 계산에 있어서 수학적 오차 등으로 발생한다. 표준용액을 준비하는 최상의 방법은 serial 희석에 의한 것이다. 이 방법은 volumetric glassware를 사용하여 초기의 표준물질을 희석시켜 두 번째 표준물질을 준비하는 것을 말한다. 그리고 두 번째 표준물질을 희석시켜 세 번째 표준물질을 만들고 원하는 표준물질이 준비될 때까지 계속 반복한다.

5. 시료

만약 전극이 표준물질에서만 올바르게 작동하고 시료에서 작동하지 않는 경우 가능한 방해물질, 착물형성 물질, 혹은 감지 전극이나 기준전극의 반응에 영향을 주거나 물리적으로 방해할 일으키는 물질이 있는지를 확인한다. 만약 가능하다면 시료의 성분과 문제를 확인한 후, 시료의 조건과 방해물질을 다시 읽어본다.

6. 측정 기술

전극의 검출한계를 벗어나는지 확인하고 분석방법을 완전히 이해하고 시료에 적합한지를 조사한다. **Introduction**과 전극의 특성을 다시 읽어본다.

7. 전극의 내부 몸체에 대한 확인

만약 전극이 작동하는 동안 전극의 기울기가 낮게 나타난다면, 다음 용액을 사용하여 내부의 몸체를 확인한다.

- pH 4 완충 용액 (0.1M NaCl을 첨가한다.)

pH 4 완충 용액 500 ml에 NaCl 2.9 g을 넣는다.

- pH 7 완충 용액 (0.1M NaCl을 첨가한다.)

pH 7 완충 용액 500 ml에 NaCl 2.9 g을 넣는다.

암모니아 전극을 다시 조립한다. 만약 전극이 건조되었다면 적어도 2시간 동안 pHoenix Ammonia Electrode Filling Solution (Cat. No. NH3IF01)에 내부 몸체의 유리 끝부분을 담가둔다.

전극을 증류수로 깨끗이 세척한다. 150 ml 비이커에 0.1 M 의 NaCl을 첨가한 pH 7 완충용액 100 ml를 넣어 자석교반기로 저어주고 용액에 내부 몸체의 끝부분을 넣는다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 안정해지면 읽는 값을 기록한다.

전극의 내부 몸체를 증류수로 세척한다. 150 ml 비이커에 0.1 M 의 NaCl을 첨가한 pH 4 완충용액 100 ml를 넣어 자석교반기로 저어준다. 내부 몸체의 끝부분을 이 용액에 넣고 이로써 방해물질의 영향을 배제할 수 있다. Meter가 읽는 값의 변화를 주의 깊게 관찰한다. 전극을 넣은 후, 30초 내에 읽는 값은 100mV 만큼 변한다. 내부 몸체의 감지원소가 올바르게 작동한다면 150 mV이상 더 차이가 나면서 meter의 읽는 값은 3-4분내에 안정된다.

발생문제와 문제해결방법

발생 문제	가능한 요인	다음 단계(문제해결방법)
Meter가 읽는 값이 영역을 벗어남	meter의 결함	meter 설명서를 참고하여 확인
	내부 몸체의 결함	전극의 내부 몸체의 확인 란을 참고한다.
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	internalfilling solution을 넣지 않음	전극의 filling solution을 적당히 바깥 몸체에 채움
	막에 공기방울이 맺힘	전극을 다시 넣어 공기방울 제거
	전극이 용액에 담겨있지 않음	전극을 용액에 넣는다.
Meter가 읽는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	불충분한 internal filling solution	적절한 양의 internal filling solution을 전극의 바깥 몸체에 채운다.
	meter의 결함	meter 설명서를 참조하여 확인
	바닥의 뚜껑이 느슨함	뚜껑과 몸체가 충분히 밀착되어 있는지를 확인한다.
	내부 몸체의 결함	전극의 내부 몸체 확인 란을 참고한다.
	막에 공기방울이 맺힘	전극을 다시 넣어 공기방울 제거
Meter가 읽는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	불충분한 internal filling solution	적절한 양의 internal filling solution을 전극의 바깥 몸체에 채운다.
	meter의 결함	meter 설명서를 참조하여 확인
	바닥의 뚜껑이 느슨함	뚜껑과 몸체가 충분히 밀착되어 있는지를 확인한다.
	내부 몸체의 결함	전극의 내부 몸체 확인 란을 참고한다.
	막에 공기방울이 맺힘	전극을 다시 넣어 공기방울 제거
발생 문제	가능한 요인	다음 단계(문제해결방법)
보정곡선은 바르게 얻어졌으나 잘못된 결과가 얻어짐	표준용액에는 완충용액을 첨가하고 시료에는 첨가하지 않음	표준용액과 시료에 같은 비율의 완충용액을 첨가한다.
	측정한 시료가 다음 측정할 시료에 첨가됨	시료를 측정하고 전극을 깨끗이 세척한 후 다음 시료를 측정한다.

발생 문제	가능한 요인	다음 단계(문제해결방법)
Drift (meter가 읽는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않음	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.
	internal filling solution의 누수	막(membrane)이 올바르게 놓여 있는지 확인
	잘못된 internal filling solution	전극에 공급된 filling solution을 외부 몸체에 채운다.
	용해물질의 농도가 1M 이상임	시료를 희석시킨다.
	전극이 시료와 너무 오래 접촉함 (NH ₃ 손실)	표면적대 부피의 비가 작은 비이커를 선택하고 교반속도를 낮추고 높은 온도를 피한다.
	막의 손상 (막이 젖었거나 구멍이 생김, 혹은 변색됨)	막을 교체한다.
	자석교반기에 의해 열이 발생함	교반기와 비이커 사이에 절연물질을 놓는다.
	내부 몸체의 결함	전극의 내부 몸체 확인 란을 참고한다.
기울기가 낮거나 나타나지 않음	전극이 오랜시간동안 공기에 노출됨	전극의 바깥 몸체를 빼고 전극 케이블을 당겨 내부 충전용액이 막으로 흘러들어가도록 한다. 전극의 감응을 다시 확인한다.
	표준용액이 오염되었거나 잘못 만들어짐	새로운 표준용액 준비
	완충용액을 넣지 않음	제공된 완충용액을 사용한다.
	표준용액을 완충용액으로 사용	완충용액을 사용한다.
	전극이 오랜시간동안 공기에 노출됨	전극의 외부 몸체를 빼고 전극 케이블을 당겨 internal filling solution이 막으로 흘러가도록 한다. 전극의 감응을 다시 확인한다.
	막의 손상 (막이 젖었거나 구멍이 생김, 혹은 변색됨)	막을 교체한다.
보정곡선은 바르게 얻어졌으나 잘못된 결과가 얻어짐	내부 몸체의 결함	전극의 내부 몸체 확인 란을 참고
	semi-log 종이의 눈금이 바르지 않음	가로축에 mV를 표시하고 세로축에 로그형태로 농도를 표시한다. 각 decade가 증가함에 따라 농도가 증가하는지를 확인한다.
	잘못 사용된 표시	mV 값이 정확히 표시되어 있는지를 확인한다.
	표준용액이 맞지 않음	표준용액을 다시 준비한다.
잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다.; $10^{-3} \text{ M} = 17 \text{ ppm NH}_3 = 14 \text{ ppm N}$	

8. 암모니아 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : $5 \times 10^{-7} \sim 1 \text{ M NH}_3$
($0.01 \sim 17000 \text{ ppm NH}_3$)
($0.01 \sim 14000 \text{ ppm N}$)

pH 범위 : 11 이상

온도 범위 : $0 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$

내부 용체의 저항 : $\sim 1000 \text{ M}\Omega$

재현성 : $\pm 2\%$

크기 : 길이 - 110 mm

지름 - 12 mm

케이블 길이 : 1 m

저장 : 전극을 0.1 M NH_4Cl 용액에 저장한다.

9. 구매에 필요한 자료

<u>P/N</u>	<u>설명</u>
NH31501	암모니아 gas sensing electrode
NH3MK05	암모니아 membrane 세트 (20개의 막과 여분의 o-ring)
NH3IF01	암모니아 전극의 filling solution
NH3AS01	암모니아 표준용액, 0.1 M NH_4Cl
NH3AS02	Nitrogen 표준용액, 1000 ppm NH_3 as N
NH3AS03	Nitrogen 표준용액, 100 ppm NH_3 as N
NH3IS01	암모니아 Ionic Strength Adjuster (ISA) 용액, 10 M NaOH
NH3IS02	암모니아 Ionic Strength Adjuster (ISA) 용액, 5 M NaOH / 0.05 M Disodium EDTA / 10% Methanol with Color Indicator

◆ 이온 전극 사용시 주의사항

1) 전극의 주위 환경을 청결히 합니다.

전극의 주의 환경은 기기의 수명을 좌우합니다. 먼지가 많은 곳이나 습기찬 곳에서는 가능한 사용하지 말아주시기 바랍니다.

2) 이온 전극에 알맞은 보관상태를 유지하시기 바랍니다.

본 전극은 전극의 보관상태에 민감하므로 수차례 세척 후 전극에 적합한 상태에서 보관하시기 바랍니다.

짧은 기간 보관시 : 전극 보관용액에 보관

장기간 보관시 : 전극내의 Filling Solution 제거 후 전극 내부 및 외부를 깨끗이 세척하여 전극 뚜껑으로 닫은 후 전극 케이스에 보관합니다.

3) 구입한 전극을 함부로 개조하지 말아주시기 바랍니다.

메이커에서는 개조한 기기에 대해서는 책임을 지지 않습니다.

4) 구매 후 6개월이 경과된 전극에 대해서는 교환 및 환불이 불가합니다.

본 전극은 대기상태의 미세먼지의 흡착 및 사용과실로 전극내의 미세한 Membrane을 오염시킬 수 있으므로 사용하지 않은 전극일지라도 6개월이 경과된 전극은 교환이 불가합니다.

5) 본 전극의 수명은 보통 실험실에서 사용할 경우 6달 정도 사용할 수 있습니다.

사용여부에 따라 작동수명이 몇 달로 단축될 수 있습니다. 감응시간이 증가하고 보정 곡선의 기울기가 감소할 경우에 point 보정이 어려우므로 새 전극으로 교체하여야 합니다.

6) 사용자 과실(세척미비, 보관상태 불량 및 사용 부주의)에 의해 발생한 사항에 대해서는 교환이 불가합니다.

7) 본 이온전극 사용설명서를 숙지하시고 이온전극을 사용하시기 바랍니다.