

Carbon Dioxide

전극 설명서

목 차

Introduction

기본 장치	2
준비 용액	2
전극의 준비 과정	
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	4
방해물질	4
용해물질의 영향	5
온도의 영향	5
전극의 감응	6
검출한계	6
pH 효과	6
전극의 수명	6
전극의 기울기 확인	6
pH/mV meter 이용	6
Ion meter 이용	7
측정방법	
Carbon Dioxide의 직접 측정	7
pH/mV meter 이용	7
Ion meter 이용	8
전극 이론	
전극의 작동	9
Carbon Dioxide의 화학적인 성질	10
전극의 응용	11
문제해결방법	
기본 요소	12
발생문제에 따른 문제 해결 방법	13
Carbon Dioxide 전극의 기본적인 특성	15
구매에 필요한 자료	15

1. Introduction

pHoenix Carbon Dioxide Gas-Sensing 전극은 수용액에서 carbon dioxide, carbonate, 그리고 bicarbonate를 빠르고, 간단하며 정확히 경제적으로 측정하는데 이용된다. Flow-through cap으로 전극을 flow-through application에 이용할 수 있다.

기본 장치

1. pH/mV meter 혹은 이온 meter
2. **Semi-logarithmic 4-cycle graph** 종이 : Meter를 mV mode로 사용할 시에는 보정곡선을 그릴 수 있는 종이 필요
3. 자석교반기(**magnetic stirrer**) & 교반기용 자석 막대기(**magnetic stirring bar**)
4. **pHoenix Carbon Dioxide Electrode, Cat. No. C021501.**

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. **pHoenix Carbon Dioxide Standard, 0.1 M NaHCO₃, Cat. No. CO2AS01.**
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채우고 NaHCO₃ 8.40 g을 넣는다. 플라스크를 잘 흔들어 고체를 녹이고(손으로 흔들어 녹이거나 자석 교반기를 이용함) 플라스크의 표시 부분까지 증류수를 채워 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다.
3. **pHoenix Carbon Dioxide Standard, 1000 ppm NaHCO₃ as CO₂, Cat. No. CO2AS02.**
제조 방법 : NaHCO₃ 1.91g을 위와 동일한 방법으로 녹여 용액을 준비한다.
4. **pHoenix Carbon Dioxide Standard, 100 ppm NaHCO₃ as CaCO₃, Cat. No. CO2AS03.**
제조 방법 : NaHCO₃ 0.084g을 위와 동일한 방법으로 녹여 준비한다.
5. **pHoenix Carbon Dioxide Buffer Solution, Cat. No. CO2IS01.**
제조 방법 : 증류수를 반정도 채운 1L volumetric flask에 Na₃C₆H₅O₇·2H₂O(sodium citrate dihydrate) 294 g을 넣고 플라스크를 흔들어 녹인다. 증류수를 플라스크의 표시 부분까지 채우고 용액을 교반하면서 HCl을 첨가하여 용액의 pH를 4.5로 맞춘다. 시료와 표준용액 100 ml에 carbon dioxide buffer 10 ml를 첨가한다.
6. **pHoenix Sodium Chloride Solution, 0.1M NaCl, Cat. No. NA0AS01.**(전극 보관 용액)
제조 방법 : 증류수를 반정도 채운 1L volumetric flask에 sodium chloride 5.8 g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 녹인다. 증류수를 플라스크의 표시부분까지 채워 뚜껑을 덮은 후 용액을 거꾸로 여러 번 흔들어 용액을 혼합시킨다.
7. **pHoenix Carbon Dioxide Electrode Filling Solution, Cat. No. C02IF01.**

2. 전극의 조립방법 및 보관방법

전극의 조립

전극을 건조시킨다. 전극을 사용하기 전에 큰 뚜껑을 빼고 외부 몸체로부터 안쪽 유리 전극을 꺼내어 internal filling solution 2-3 ml로 외부 몸체를 채운다. 내부 유리전극을 외부 몸체에 끼우고 큰 뚜껑을 완전히 조여질 때까지 돌려 끼운다. 전극의 바닥에 공기방울이 생기는 것을 피하기 위해 수직에서 $\angle 20_i$ 가 기울도록 전극 holder에 조립된 전극을 끼운다.

막(membrane)의 확인

막에 생긴 작은 구멍이나 손상은 전극의 고장의 원인이 되기 때문에 매번 새로 조립한 전극으로 막을 확인해야 한다. 새로 조립한 전극으로 membrane을 확인한다.

1. 새로 조립한 전극을 pH/mV meter에 연결한다.
2. 증류수에 전극의 끝부분을 넣는다.
3. 약 15분 동안 증류수를 교반하여 meter에 표시되는 값을 기록한다.
4. 적절한 완충용액 (준비용액을 확인)을 증류수에 첨가한다. Meter에 표시되는 값이 양의 방향으로 심한 변화가 막이 손상된 것이므로 막을 교체해야 한다.

막(membrane)의 교체방법

외부 몸체에서 작은 뚜껑을 돌려 빼고 작은 뚜껑으로부터 오래된 membrane 카트리지를 제거한다. 새로운 membrane 카트리지를 삽입하여 전극을 다시 조립한다.

전극의 보관방법

만약 carbon dioxide 전극을 하룻밤동안 혹은 1주일 이상 보관할 경우 0.1M NaCl 보관 용액에 전극의 끝부분을 넣어둔다. 더 오랜 시간 동안 보관할 경우 전극을 완전히 분리하여 내부 몸체, 외부 몸체, 뚜껑을 증류수로 세척하여 filling solution을 넣지 않고 다시 조립한다.

3. 측정에 필요한 사항

측정시 유의사항

1. 시료를 준비한 후 즉시 측정해야 한다. 만약 즉시 측정이 불가능하다면 시료의 보관방법에 따라서 시료를 보관해야 한다.
2. 표면적은 작으면서 부피가 큰 비이커를 선택해야 한다. Carbon dioxide 기체의 손실을 피하기 위해서 시료 혹은 표준용액을 포함하는 비이커를 측정하는 동안 뚜껑을 덮어둔다.
3. Carbon dioxide buffer는 측정하기 바로 전에 첨가해야 한다.
5. 측정하는 동안 모든 시료와 표준용액을 같은 온도로 유지한다(1℃의 온도차는 2% 오차를 발생시킨다).
6. 모든 시료는 수용액상태이어야 한다.
7. 측정하는 동안 증류수로 전극을 항상 깨끗이 닦고 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
8. 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.
9. 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. 25℃에서 비이커를 열어두었을 때, 이산화탄소는 교반할 경우에 3%/min, 교반하지 않을 경우 0.5%/min 속도로 산성용액으로 확산한다. 온도가 상승함에 따라서 CO₂의 손실은 증가한다.

시료를 즉시 측정할 수 없다면 10M NaOH를 첨가하여 약염기(pH 8-9)로 만들고 CO₂가 공기로 확산되는 것을 방지하기 위하여 완전히 용기의 뚜껑을 완전히 닫는다. pH를 염기성 범위로 맞추는데 필요한 10M NaOH의 양은 시료의 처음 pH와 시료의 완충능력에 영향을 받는다.

시료가 100 ppm CO₂ 미만을 포함할 경우 마개가 있는 유리병에 담아 완전히 채우고 CO₂가 방출되는 것을 방지하기 위해 마개를 확실히 한다. Carbonate가 염기성에서 보통 오염물질로서 존재하기 때문에 NaOH를 첨가하지 않는다. 시료가 100 ppm CO₂ 이상을 포함할 경우 시료 100 ml 당 10M NaOH 1 ml를 첨가하여 약산으로 만들고 buffer solution을 첨가하지 않는다. 측정하기 전에 이 보관된 시료에 carbon dioxide buffer를 첨가하여 산성화한다.

시료의 준비

측정하기 전에 carbon dioxide **buffer solution**을 표준용액과 시료에 첨가한다. Buffer solution을 첨가하면 모든 표준용액과 시료의 pH가 4.8-5.21로 맞춰진다. 이 pH 영역에서 모든 bicarbonate와 carbonate가 carbon dioxide로 전환되고 모든 방해물질은 최소화된다. 강염기, 강산, 혹은 buffer solution이 첨가된 시료는 산성의 완충용액의 완충능력이 제한적이기 때문에 carbon dioxide buffer가 첨가되기 전에 pH를 4.8-5.2로 맞추어야 한다.

Buffer solution을 첨가하여 용액 내에 용해된 물질의 전체 농도를 0.4M로 맞춘다. Carbon dioxide buffer첨가 후에 용해된 물질의 전체 농도가 1M보다 크다면 시료를 측정하기 전에 희석시킨다.

측정단위

Carbon dioxide의 측정단위는 moles/liter, ppm carbon dioxide, ppm calcium carbonate, 혹은 다른 농도단위로 표현할 수 있다.

표1. 농도 단위 변환 factors

<u>moles/liter</u>	<u>ppm CO₂</u>	<u>ppm CaCO₃</u>
10 ⁻²	440.0	1000.0
10 ⁻³	44.0	100.0
10 ⁻⁴	4.4	10.0

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극측정을 $\pm 2\%$ 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 약산은 전극의 감응을 방해한다. 10^{-3}M CO_2 (100 ppm CaCO_3 혹은 44 ppm CO_2)에서 10% 오차를 발생시키는 방해물질의 농도를 표 2에 기록하였다(pH 4와 5에서).

표 2. 방해물질의 농도 - 10^{-3}M CO_2 에서 10% 오차가 발생

방해물질	pH 4	pH 5
HCOOH (formic acid)	$7.5 \times 10^{-3}\text{M}$ (345 ppm)	$2.0 \times 10^{-2}\text{M}$ (1840 ppm)
CH ₃ COOH (acetic acid)	$3.6 \times 10^{-3}\text{M}$ (216 ppm)	$6.2 \times 10^{-3}\text{M}$ (372 ppm)
HSO ₃ ⁻ (SO ₂) (sulfur dioxide)	$7.5 \times 10^{-4}\text{M}$ (48 ppm)	$5.0 \times 10^{-3}\text{M}$ (320 ppm)
NO ₂ ⁻ (NO ₂) (nitrogen dioxide)	$5.3 \times 10^{-4}\text{M}$ (24 ppm)	$3.5 \times 10^{-3}\text{M}$ (160 ppm)

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 internal filling solution의 농도가 같고 시료와 전극의 온도가 같다면 수증기의 이동은 아무 문제가 되지 않는다.

Osmotic strength가 낮은 시료는 carbon dioxide buffer를 첨가함으로써 자동적으로 level이 맞추어진다. 만약 시료가 1M 보다 큰 osmotic strength를 가진다면, 측정하기 전에 희석시킨다. 그러나 이 희석으로 인해 carbon dioxide의 농도가 10^{-4}M 이하로 감소되지 않도록 한다. 만약 이러한 이유로 희석이 가능하지 않다면 전극의 filling solution의 osmotic strength를 맞추므로써 측정할 수 있다. 전극의 filling solution에서 용해된 물질의 전체 level은 전극의 filling solution에 10 ml에 sodium nitrate (NaNO_3) 0.425 g을 첨가하여 맞출 수 있다.

3. 온도의 영향

전극 전위는 온도의 변화에 영향을 받기 때문에 시료와 표준용액은 각각 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내로 유지되어야 한다. 전극은 용해도의 평형에 영향을 받기 때문에 기준전극의 전위도 온도에 따라 천천히 변화한다. 전극의 기울기는 Nernst equation에서 factor "S"로 나타내고 이 값은 온도에 따라서 변화한다. 표3은 온도의 변화에 따른 이론적인 기울기 값이다. 온도가 높아지면 용액으로부터 기체는 더 빠른 속도로 방출된다.

표 3. 온도에 따른 전극의 기울기 값

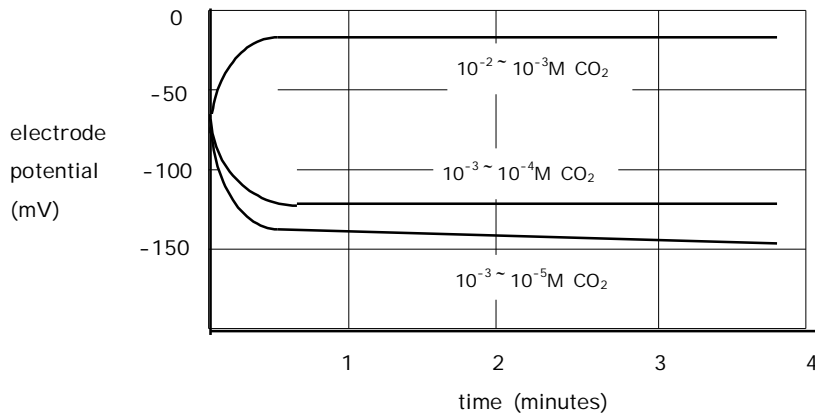
온도 (°C)	iSi
0	54.20
5	55.20
10	56.18
15	57.17
20	58.16
25	59.16
30	60.15
35	61.14
40	62.13

전극의 감응

Carbon dioxide의 농도에 대한 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 그려 $1 \times 10^{-4} \text{M} \sim 1 \times 10^{-2} \text{M}$ 영역에서 56 mV/decade의 기울기의 일직선을 얻는다(그림 2 참조).

$1 \times 10^{-4} \text{M}$ 이상의 carbon dioxide 농도에서는 전극이 적당한 감응시간을 나타낸다 (2분 이내에 전극 전위의 안정성이 95%에 도달한다). 이 농도 이하에서는 감응 시간이 더 길어지고 carbon dioxide의 손실로 오차가 발생한다. 그림1은 carbon dioxide 농도의 변화에 따른 carbon dioxide 전극의 감응 시간을 나타낸다.

그림 1. CO₂농도 변화에 따른 전극의 감응 시간



검출 한계

순수한 carbon dioxide 용액에서 높은 농도에서 전극의 검출한계는 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 이상일 경우이다. 용액의 농도가 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 이상일 경우 carbon dioxide가 공기로 빠르게 손실되므로 만약 carbon dioxide 용액의 농도가 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 이상이라면 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 과 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 사이로 희석해서 사용하거나 4 혹은 5 중간 point에서 전극을 보정한다.

용액의 농도가 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 이하일 경우에 검출한계를 보인다. 낮은 농도의 carbon dioxide에서 이론적인 감응과 실제 감응을 그림2를 통해 비교할 수 있다. 10^{-4}M CO₂ 이하의 carbon dioxide를 측정할 경우 낮은 농도의 측정 방법을 이용한다.

pH 효과

Carbon dioxide 전극은 pH 4.8 ~ 5.2에서 사용할 수 있다. ISA를 사용하여 pH를 맞추으로써 용액내의 모든 carbonate와 bicarbonate 물질을 carbon dioxide로 전환시킬 수 있다.

전극의 수명

부 몸체, 그리고 뚜껑을 증류수로 세척하여 filling solution을 넣지 않고 다시 조립한다.

Carbon dioxide 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 90 ml와 carbon dioxide buffer 10 ml를 넣어 교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. 전극을 다시 용액에 넣어 막에 맞힌 공기방울을 제거한다.
2. 위의 용액에 피펫을 이용하여 0.1 M 혹은 1000 ppm 표준용액 1 ml를 첨가한다. Meter에 표시되는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다.
3. 위(2)에서 사용된 동일한 CO₂ 표준용액 10 ml를 (1)에서 준비한 용액에 첨가한다. Meter에 표시되는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다.
4. (2)와 (3)에서 기록된 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 20 ~ 25°C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 56 ± 3 mV의 차가 얻어진다. 만약 전위의 변화가 이 영역을 벗어난다면 문제해결방법을 참고한다.

기울기는 농도가 10배로 변화할 때 나타나는 전위의 변화로 정의된다.

2. Ion meter 이용

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

5. 측정 방법

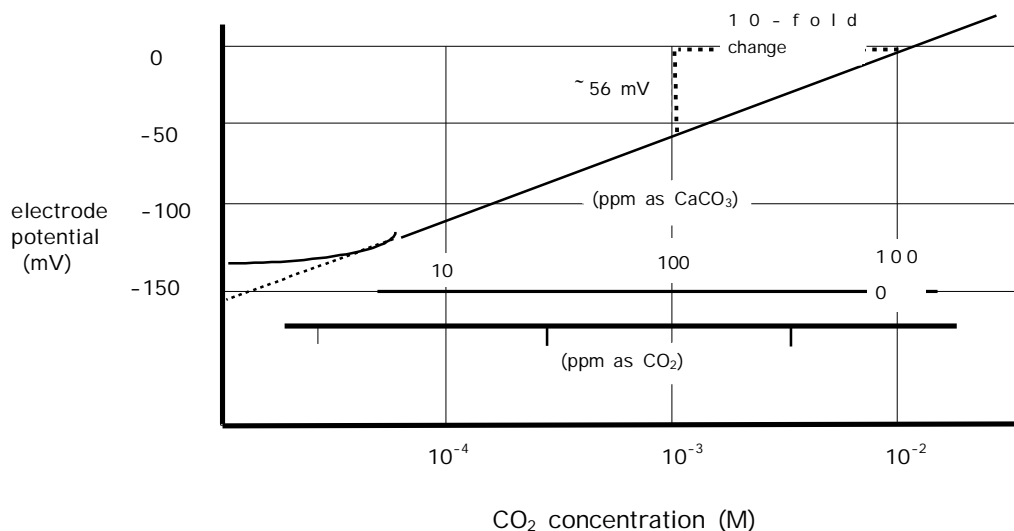
Carbon Dioxide | 직접 측정

; 직접측정에는 pH/mV meter를 이용하는 경우와 Ion meter를 이용하는 경우 두 가지가 있다. 시료와 표준용액의 이온세기는 carbon dioxide 용액의 ISA를 맞추므로써 같아진다. 시료와 표준용액의 온도는 같아야한다.

1. pH/mV meter 이용

- 0.1 M, 1000 ppm 저장용 표준용액을 serial 희석하여 $10^{-2}M$, $10^{-3}M$, $10^{-4}M$, 혹은 1000, 100, 10 ppm 표준용액을 준비한다.
- 위에서 희석한 용액 중 가장 묽은 용액($10^{-4} M$ 혹은 10 ppm) 100 ml를 150 ml에 넣고 carbon dioxide buffer 10 ml를 첨가하여 자석교반기에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
- 중간 농도의 용액($10^{-3} M$ 혹은 100 ppm) 100 ml를 150 ml에 넣고 carbon dioxide buffer 10ml를 첨가하여 자석교반기에 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
- 가장 농도가 짙은 용액($10^{-2} M$ 혹은 1000 ppm) 100 ml를 150 ml에 넣고 carbon dioxide buffer 10 ml를 첨가하여 교반기에 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
- 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태) 변화에 따른 mV(세로 축)를 표시하여 그래프를 그린다. 그림 2는 일반적인 보정곡선이다. 곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액 보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형 부분에서는 직접 측정방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 측정 방법을 따른다.
- 건조된 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 ISA 1 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다. 증류수로 세척하여 건조시킨 전극의 끝부분을 용액에 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 시료의 농도를 구한다.

그림 2. Carbon dioxide 전극의 보정곡선



- 전극을 1-2시간마다 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

- 0.1 M, 1000 ppm 표준용액을 serial 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 표준용액을 2가지 이상 준비한다. 위의 표준용액 100 ml에 carbon dioxide 10 ml를 각각에 첨가한다.
- 위에서 준비한 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인한다.
- 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
- Meter를 측정한 CO₂ 표준용액의 농도에 맞추고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조 회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
- 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다.
- 위(1)에서 준비한 표준용액 중 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
- 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
- Meter를 측정한 CO₂ 표준용액의 농도에 맞추고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조 회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
- 낮은 농도의 시료를 측정할 경우, 세척하여 건조시킨 전극을 100 ml 증류수와 10 ml 산 완충용액을 포함하는 용액에 넣어 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조 회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕값을 고정시킨다.
- 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 carbon dioxide buffer 10 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter에 표시되는 농도를 읽는다.
- 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 실온에서 변화가 없다는 가정 하에 첫 번째 carbon dioxide 표준용액에 전극을 넣는다. 읽는 값이 안정되면 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.

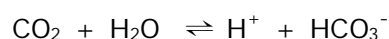
※ 이스텍의 Ion meter를 이용할 경우 기기 설명서에 적혀진 보정 및 측정방법을 이용한다.

6. 전극 이론

전극의 작동

pHoenix Carbon Dioxide Gas-Sensing Electrode에서 전극의 filling solution으로부터 시료용액을 분리하는데 기체를 흡수할 수 있는 membrane을 이용한다. Internal filling solution과 시료용액에서 각각의 CO₂ 부분압이 평형에 도달할 때까지 시료용액에서 용해된 carbon dioxide는 membrane을 통해 확산한다.

Membrane을 통한 carbon dioxide의 확산은 internal filling solution의 수소 이온농도에 영향을 받는다.



수소이온, bicarbonate 이온, carbon dioxide, 그리고 H₂O 사이의 관계는 반응식에 의해 주어진다.

$$\text{constant} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

Internal filling solution이 높은 농도의 sodium bicarbonate를 포함하기 때문에 bicarbonate 이온의 농도를 상수로 생각할 수 있다. 결과적으로,

$$[H^+] = [CO_2] \times \text{constant}$$

내부 기준 요소와 관련하여 전극의 sensing element의 전위는 수소 이온 농도의 변화에 따라서 Nernstian 방법으로 변화한다.

$$E = E_0 + S \log [H^+]$$

여기서 E = 측정된 전극의 전위

E₀ = 기준전위 (상수)

[H⁺] = 수소 이온 농도

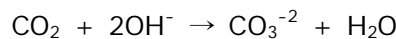
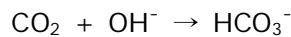
S = 전극의 기울기

수소 이온 농도는 carbon dioxide의 농도에 직접적으로 영향을 받기 때문에 carbon dioxide에 대한 전극의 감응은 Nernstian 식을 따른다.

$$E = E_1 + S \log [CO_2]$$

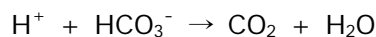
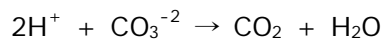
Carbon dioxide | 화학적인 성질

Carbon dioxide는 염기성 용액에서 bicarbonate와 carbonate로 존재한다.



용액의 pH는 carbonate와 bicarbonate 이온의 형태로 존재하는 carbon dioxide의 양에 영향을 준다. pH 5에서, 용액내의 모든 carbon dioxide는 CO₂ 형태로 존재한다.

pH는 carbon dioxide 측정에 사용되는 carbon dioxide buffer에 의해 4.8-5.2로 맞춰지고 carbonate와 bicarbonate는 CO₂ 형태로 전환된다.



용액에서 carbon dioxide, carbonate, 그리고 bicarbonate의 전체 양을 측정할 수 있다.

전극의 응용

와인과 carbonated 음료의 carbon dioxide의 함유량

와인과 carbonated 음료는 (2x10⁻²M 혹은 880 ppm보다)높은 농도의 carbon dioxide를 포함한다. 그러므로 시료를 희석한 후 측정한다. 시료를 준비하였을 때, 즉시 염기성으로 만들지 않으면 CO₂가 공기로 방출된다 (시료의 보관방법을 확인한다). 시료를 희석한 후 carbon dioxide buffer로 산성화한다. Carbon dioxide의 농도는 직접 측정으로 결정된다 (측정방법을 확인한다). 마지막으로 dilution factor를 계산에 넣어 carbon dioxide의 농도를 계산한다.

기본장치와 준비용액은 앞부분에 설명된 기본장치와 준비용액을 확인한다.

pH는 10M NaOH를 첨가하여 맞춘다.

시료의 측정

1. 측정 방법에 설명된 방법에 따라서 meter를 보정한다.
2. 시료의 용기를 열자마자 즉시 시료에 10M NaOH를 첨가하여 pH를 10이상으로 맞춘다.
3. 위에서 준비된 시료 10 ml를 100 ml volumetric flask에 넣고 증류수로 플라스크의 표시부
분까지 채워 희석시킨다. 플라스크를 흔들어 용액을 혼합시킨 후에 150 ml 비이커에 용액
을 옮긴다.
4. 용액을 자석교반기에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Carbon dioxide buffer 10 ml를
첨가하여 계속 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면
mV 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 측정된 농도를 결정한다.
5. 다음 식을 사용하여 carbon dioxide 시료의 농도를 계산한다.

$$C_s = 10 \times \frac{V_s + V_{\text{NaOH}}}{V_s} \times C_m$$

여기서, C_s = 시료의 농도

V_s = NaOH를 첨가하기 전 시료의 부피

V_{NaOH} = 시료에 첨가된 NaOH의 부피

C_m = 측정된 농도

예> 시료 360 ml에 10M NaOH 12 ml를 첨가한다. 100 ml volumetric flask에 이 혼합물 10 ml
를 첨가하고 증류수로 플라스크의 표시부분까지 채워 희석시킨다. 시료에 NaOH의 첨가와 시료의
희석을 고려하여(위의 식에 값을 대입하여) 실제 시료의 농도를 측정된 농도로 계산한다.

$$C_s = 10 \times \frac{360 + 12}{360} \times C_m$$

$$C_s = 10.33 C_m$$

지하수의 carbonate 함량

지하수나 바닷물에서 free CO₂, bicarbonate, 그리고 carbonate -전체 carbonate의 양-은 위치,
온도, 깊이, 그리고 pH에 영향을 받는다. 측정방법에 설명된 방법을 이용하여 지하수나 바닷물에서
carbonate의 농도를 측정할 수 있다. 들이나 바다에서 취해진 시료는 실험실에서 test하기 위
해 시료의 보관방법에 설명된 방법에 따라서 보관한다.

농도가 큰 Ammonium Hydroxide에서 Carbonate의 측정

Carbon dioxide는 강염기에 의해 쉽게 흡수되기 때문에 농도가 큰 ammonium hydroxide는 종종
불순물로 carbonate를 포함한다. 직접 측정 방법을 변화시켜 농도가 큰 ammonium hydroxide에
서 carbonate의 양을 측정할 수 있다. 산성용액에 10,000 ppm 표준용액을 첨가하여 보정곡선을
그린다. 시료의 농도를 보정곡선으로부터 구한다.

준비용액에 기록된 용액과 다음 용액을 준비한다.

1. 10,000 ppm carbonate, CO₃⁻²의 표준용액. (준비방법) 1L volumetric flask에 증류수를 반
정도 채우고 14.0 g의 bicarbonate(NaHCO₃)를 첨가하여 고체가 녹을 때까지 플라스크를
흔든다. 증류수를 플라스크의 표시부분까지 채워 용액을 희석시키고 플라스크에 마개를 하여
거꾸로 여러 번 흔들어 용액을 섞어준다.

2. 3M sulfuric acid reagent. (준비방법) 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채우고 농축된 sulfuric acid 167 ml를 첨가한다. <주의, sulfuric acid를 첨가하는데 적은 양으로 조금씩 첨가하여 천천히 흔들어준다.> 증류수를 플라스크의 표시부분까지 채우고 용액을 실온으로 냉각시킨다. 플라스크에 마개를 하고 여러 번 위아래로 흔들어 용액을 섞어준다.

시료의 측정

1. 깨끗이 세척하여 건조시킨 150 ml 비이커에 3M sulfuric acid 100 ml를 넣는다. 자석교반기에 용액을 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 아래의 표4에 주어진 단계에 따라 표준용액(10,000 ppm)을 첨가한다. 첨가 후에 mV 값을 각각 기록한다. 농도(가로축)에 따른 mV 전위(세로축)를 semi-logarithmic paper에 기록한다. 기록된 농도는 시료를 희석하였기 때문에 실제 농도의 11배이다.
2. 다른 150 ml 비이커에 3M sulfuric acid 100 ml를 넣고 비이커를 자석교반기로 일정하게 저어준다. 전극의 끝부분을 용액에 넣고 시료를 10 ml 첨가하여 meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.

표 4. 측정에 필요한 단계별 보정값

단계	피펫의 종류	첨가부피	농도
1	A	0.1 ml	109.9 ppm
2	A	0.9 ml	1089 ppm
3	B	10.0 ml	10900 ppm

A = 1 ml graduated pipet

B = 10 ml volumetric pipet

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 절차를 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 세척하여 증류수로 완전히 세척한 후 건조시켜 물방울을 완전히 제거한다.

3. 전극

전극은 전극의 기율기 확인 방법을 이용하여 확인한다.

1. 전극의 기율기를 확인하는 과정에서 증류수를 사용하였는지 확인한다.
2. 만약 전극의 감응이 예상한 바를 벗어난다면, 측정시 유의사항과 전극의 감응을 검토하여 기율기를 다시 확인한다.
3. 만약 전극이 아직도 제시된 바와 같이 실행되지 않는다면, 전극의 내부 몸체의 확인 과정에 지시된바와 같이 암모니아 전극의 안쪽 몸체가 올바르게 작동하는지를 확인한다.

4. 만약 전극의 안정성과 기울기를 확인하였으나 측정문제가 계속 나타난다면 표준용액의 농도가
도가 맞지 않는 경우, 시료가 방해물질을 포함하거나 착물을 형성할 경우, 혹은 측정기술에서
생긴 오차로 인한 것이다(아래의 표준용액, 시료, 그리고 측정기술을 확인한다).
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.
 - 문제해결방법을 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, 착
물형성 물질, 혹은 감지 전극이나 기준전극의 감응에 영향을 주거나 물리적으로 방해물질을 일으키는
물질이 있는지를 확인한다. 만약 가능하다면 시료의 성분과 문제를 확인한 후, 시료의 조건과 방해
물질을 다시 읽어본다.

6. 측정 기술

전극의 검출한계를 벗어나는지 확인하고 분석방법을 완전히 이해하고 시료에 적합한지를 조사한다.
Introduction과 전극의 특성을 다시 읽어본다.

7. 전극의 내부 몸체에 대한 확인

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

- pH 4 완충 용액 (0.1M NaCl을 첨가한다.)
pH 4 완충 용액 500 ml에 NaCl 2.9 g을 첨가한다.

- pH 7 완충 용액 (0.1M NaCl을 첨가한다.)
pH 7 완충 용액 500 ml에 NaCl 2.9 g을 첨가한다.

Carbon dioxide 전극을 다시 조립한다. 만약 전극이 건조되었다면 적어도 2시간 동안 pHoenix
Carbon Dioxide Electrode Filling Solution (Cat. No. CO2IF01)에 내부 몸체의 유리 끝부분을
담가둔다.

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

전극의 내부 몸체를 증류수로 세척한다. 150 ml 비이커에 0.1 M NaCl을 첨가한 pH 4 완충용액
100 ml를 넣어 자석교반기로 저어준다. 내부 몸체의 끝부분을 이 용액에 담그고 이로써 방해물질
의 영향을 배제할 수 있다. Meter의 읽는 값의 변화를 주의 깊게 관찰한다. 전극을 용액에 넣은
후, 30초 이내에 meter의 읽는 값은 100mV 만큼 변한다. 내부 몸체의 감지요소가 올바르게 작
동한다면 150 mV이상 더 차이가 나면서 meter의 읽는 값은 3-4분내에 안정화된다.

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
	Internal filling solution을 넣지 않음	전극의 internal filling solution을 적당히 외부 몸체에 채움
	막에 공기방울이 맺힘	전극을 다시 용액에 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 외부 몸체에 채운다.
	meter의 결함 바닥의 뚜껑이 느슨함	meter 설명서를 참고하여 확인 뚜껑과 몸체가 충분히 밀착되어 있는지를 확인한다.
	내부 몸체의 결함	전극의 내부 몸체 확인 란을 참고한다.
	막에 공기방울이 맺힘	전극을 다시 용액에 넣어 공기방울 제거
	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않음	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.

발생 문제	가능한 요인	다음 단계(문제해결방법)
Drift (meter가 읽는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	Internal filling solution의 누수	막(membrane)이 올바르게 놓여 있는지 확인
	잘못된 internal filling solution	전극에 공급된 internal filling solution을 외부 몸체에 채운다.
	용해물질의 농도가 1M 이상임	시료를 희석시킨다.
	전극이 시료와 너무 오래 접촉함 (CO ₂ 손실)	표면적은 작고 부피가 큰 비이커를 선택하고 교반속도를 낮추고 높은 온도를 피한다.
	membrane의 손상 (막이 찢었거나 구멍이 생김, 혹은 변색됨)	membrane을 교체한다.
	자석교반기에 의해 열이 발생함	교반기와 비이커 사이에 절연물질을 넣는다.
	내부 몸체의 결함	전극의 내부 몸체 확인 란을 참고한다.
기울기가 너무 낮거나 얻지 못함	표준용액이 오염되었거나 잘못 제조됨	표준용액을 다시 준비한다.
	완충용액을 사용하지 않음	추천된 완충용액을 사용한다.
	전극이 오랜시간동안 공기에 노출되어 있음	외부몸체로 전극을 잡고 전극 케이블을 약간 잡아당겨 internal filling solution을 membrane 아래로 흘러넣은 후 전극의 감응을 원상태로 복구시킨다.
	막의 손상 (막이 찢었거나 구멍이 생김, 혹은 변색됨)	막을 교체한다.
	내부 몸체의 결함	전극의 내부 몸체 란을 확인한다.
보정곡선은 올바르게 얻어졌으나 잘못된 값을 얻음	semi-log 종이의 눈금이 바르지 않음	가로축에 mV를 표시하고 세로축에 로그형태로 농도를 표시한다. 각 decade가 증가함에 따라 농도가 증가하는지를 확인한다.
	잘못된 표시	mV 값이 정확히 표시되어 있는지를 확인한다.
	표준용액이 맞지 않음	표준용액을 다시 준비한다.
	잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. $1 \times 10^{-3} \text{M} = 44 \text{ ppm as CO}_2 = 100 \text{ ppm as CaCO}_3$
	측정된 시료가 다음 측정할 시료에 들어감.	시료를 측정할 때마다 전극을 깨끗이 세척하여 사용한다.
	표준용액에는 완충용액을 첨가하고 시료에는 첨가하지 않음	표준용액과 시료에 같은 비율로 완충용액을 첨가한다.

8. Carbon Dioxide 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$ M CO₂
(440 ppm ~ 4.4 ppm CO₂)

pH 범위 : 4.8 ~ 5.2 이상

온도 범위 : 0 ~ 50 °C

내부 몸체의 저항 : ~ 1000 MΩ

재현성 : j 2%

크기 : 길이 - 110 mm

지름 - 12 mm

케이블 길이 : 1 m

보관 : 전극을 0.1 M NaCl 용액에 보관한다.

8. 구매에 필요한 자료

<u>P/N</u>	<u>설명</u>
C O 2 1 5 0 1	Carbon Dioxide Gas Sensing Electrode
C O 2 M K 0 2	Carbon Dioxide Membrane Cartridge Kit, box of 3 membrane cartridges and spare o-rings
C O 2 I F 0 1	Carbon Dioxide Electrode Filling Solution
C O 2 A S 0 1	Carbon Dioxide Standard, 0.1M NaHCO ₃
C O 2 A S 0 2	Carbon Dioxide Standard, 1000 ppm as CO ₂
C O 2 A S 0 3	Carbon Dioxide Standard, 100 ppm as CaCO ₃
C O 2 I S 0 1	Carbon Dioxide Buffer Solution, 1M Citrate Buffer
N A 0 A S 0 1	Carbon Dioxide Electrode Storage Solution, 0.1M NaCl

◆ 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 발생된 사항에 대해서는 교환이 불가합니다.

7) 본 이온전극 사용설명서를 숙지하시고 이온전극을 사용하시기 바랍니다.