

Calcium 전극 설명서

목 차

Introduction

기본 장치	2
준비 용액	2
전극의 조립 방법 및 보관 방법	
전극의 준비	3
전극의 보관방법	3
측정에 필요한 사항	
측정시 유의사항	3
시료의 조건	3
측정 단위	4
전극의 특성	
재현성	4
전극의 작동에 영향을 주는 요소	4
방해물질	4
착물형성	5
온도의 영향	5
전극의 감응	5
검출한계	6
pH 효과	6
전극의 수명	6
전극의 기울기 확인	6
pH/mV meter 이용	7
Ion meter 이용	7
측정방법	
칼슘 이온의 직접 측정	7
pH/mV meter를 이용한 측정	7
Ion meter를 이용한 측정	8
pH/mV meter를 이용한 낮은 농도의 칼슘 측정	9
Ion meter를 이용한 낮은 농도의 칼슘 측정	10
적정	10
칼슘의 적정	10
전극 이론	
전극의 작동	11
문제해결방법	
기본 요소	12

1. Introduction

pHoenix Calcium Ion Electrode는 수용액에서 calcium 이온을 빠르고, 간단하며 경제적으로 정확히 측정하는데 이용된다.

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. 자석 교반기(magnetic stirrer) & 교반기용 자석 막대기(magnetic stirring bar)
4. pHoenix Calcium Ion Electrode, Cat. No. CAL1501 (기준 전극 필요),
pHoenix Calcium Combination Ion Electrode, Cat. No. CAL1502,
혹은 pHoenix Calcium Ion Combination Epoxy Electrode, Cat. No. CAL1503.
5. pHoenix Single Junction Reference Electrode, Cat. No. 5731428
pHoenix Filling solution, Cat. No. R001011(기준전극내)

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. **pHoenix Calcium Standard, 0.1M CaCl₂, Cat. No. CALAS01.**
제조 방법 : 100 ml volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 calcium chloride(CaCl₂·2H₂O) 14.7 g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수로 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어 준다.
3. **pHoenix Calcium Standard, 1000 ppm Ca²⁺, Cat. No. CALAS02.**
제조 방법 : Calcium chloride(CaCl₂·2H₂O) 3.67g을 넣어 위와 동일한 방법으로 제조한다.
4. **pHoenix Calcium Standard, 100 ppm Ca²⁺ as CaCO₃, Cat. No. CALAS03.**
제조 방법 : Calcium chloride(CaCl₂·2H₂O) 0.15g을 넣어 위와 동일한 방법으로 제조한다.
5. **pHoenix Ionic Strength Adjuster (ISA), 4 M KCl, Cat. Np. CALIS01.**
제조 방법 : Potassium chloride (KCl) 298 g으로 위와 동일한 방법을 이용하여 제조한다.
6. **EDTA titrant, 1M stock solution(calcium 적정에 필요).**
제조 방법 : 100ml volumetric flask에 37.2g의 Na₂EDTA·2H₂O, ethylenediaminetetraacetic acid dihydrate-disodium salt를 넣고 증류수 75 ml를 넣어 녹인다. 과정은 위와 동일하다.

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. 전극의 조립방법 및 보관방법

전극의 준비

전극의 끝부분에 덮여있는 고무 뚜껑과 기준 전극의 filling 구멍을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극을 전극과 같이 제공된 filling solution으로 fill hole의 바로 아래 부분까지 채운다. Calcium membrane 아래에 생긴 공기방울을 제거하기 위해 진료소에서 온도계를 사용할 때와 같은 방법으로 전극을 천천히 흔들어준다. 전극을 처음 사용하거나 오랜 시간 보관 후 사용할 경우에는 30분 동안 calcium 표준용액에 calcium 전극을 담가둔다. 전극은 사용하기 바로 전에 준비한 후 meter에 연결한다.

전극의 보관방법

칼슘 이온 전극을 짧은 시간동안 보관할 경우, $1 \times 10^{-2}M$ 칼슘 표준용액에 보관한다. 2주 이상 보관할 경우, 칼슘 전극을 세척하여 건조시킨 후 전극의 끝에 뚜껑(protective cap)을 끼운다. Combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 바깥 부분)에서 filling solution을 따라버린 후 filling hole을 고무밴드로 막고 고무 뚜껑을 전극의 끝에 끼운다.

3. 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정이 가능하다. 1℃의 온도차로 인해서 4%의 측정오차가 발생된다.
2. 감지막(sensing membrane)은 보통 물을 빨아들이는 관에 많은 영향을 받고 우웃빔으로 나타난다.
3. 정확한 측정을 위해서 일정한 속도로 저어준다. 자석 교반기는 용액의 온도를 변화시키기에 충분한 열을 발생시키므로 비이커와 교반기 사이에 스티로폼 같은 절연체를 넣어 이러한 영향을 제거한다.
4. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
5. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 있는지를 항상 확인한다. 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.
6. Calcium 전극의 membrane 표면이 오염되었을 경우 전극의 감응이 느려진다. 이러한 경우에 약 5분 동안 전극을 증류수에 담가둔 후 막을 세척하여 약 5분 동안 희석된 표준용액에 다시 담가둔다.
7. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질을 준비한다.
8. 측정하기 전에 농도가 큰 시료(0.1M 이상)는 희석시킨다.
9. 몇 시간마다 재보정한다.

시료의 조건

시료와 표준용액은 같은 온도에서 측정해야 한다. 온도의 1℃차이로 약 2%의 오차가 생긴다. 측정온도는 보통 40℃보다 낮아야하지만 연속적으로 측정하지 않은 경우 50℃까지 허용된다. 모든 시료와 표준용액은 수용액 상태이어야 하고 membrane 내부에 녹거나 액체 이온의 exchanger를 추출할 수 있는 유기용매를 포함하지 않아야 한다.

칼슘 이온 전극의 pH 범위는 3 ~ 10이다. 이 영역에서 벗어난 시료는 NaOH나 HCl로 pH를 이 영역으로 맞춘다.

방해물질이 존재한다면, 방해물질 란에 설명된 절차를 이용하여 이 방해물질을 제거한다.

측정단위

Calcium의 농도는 parts/million as calcium, parts/million as CaCO₃, moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측정된다.

표 1. 농도 단위 변환 factors

ppm Ca ⁺²	ppm CaCO ₃	moles/liter
4.01	10.0	1.0x10 ⁻⁴
10.00	24.9	2.5x10 ⁻⁴
40.10	100.1	1.0x10 ⁻³
400.80	1000.9	1.0x10 ⁻²

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극측정을 ±4%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

표2에 기록되어 있는 양이온이 만약 많은 양으로 존재할 경우, calcium 이온 전극을 사용할 때 측정을 방해하여 오차를 발생시킬 뿐 아니라 전극의 drift에 대한 요인이 된다.

기록되어 있는 이온으로부터 큰 방해를 받을 경우 전극의 drift 발생하고 감응이 느려진다. 전극의 감응을 정상화시키기 위해 전극을 증류수에 5분 동안 그리고 calcium 표준용액에 5분 동안 넣어둔다.

표2. 칼슘의 양에 따라 10% 오차를 발생시키는 방해물질의 농도

방해물질(moles/liter)	10 ⁻² M	10 ⁻³ M	10 ⁻⁴ M
Mg ⁺²	1.0x10 ⁺¹	1.0x10 ⁰	1.0x10 ⁻¹
Zn ⁺²	1.0x10 ⁺¹	1.0x10 ⁰	1.0x10 ⁻¹
Ba ⁺²	7.0x10 ⁰	7.0x10 ⁻¹	7.0x10 ⁻²
K ⁺¹	4.0x10 ⁰	4.0x10 ⁻¹	4.0x10 ⁻²
Na ⁺¹	2.0x10 ⁰	2.0x10 ⁻¹	2.0x10 ⁻²
Ni ⁺²	5.0x10 ⁻¹	5.0x10 ⁻²	5.0x10 ⁻³
Cu ⁺²	4.0x10 ⁻¹	4.0x10 ⁻²	4.0x10 ⁻³
Fe ⁺²	2.0x10 ⁻²	2.0x10 ⁻³	2.0x10 ⁻⁴
Sr ⁺²	6.0x10 ⁻²	6.0x10 ⁻³	6.0x10 ⁻⁴
H ⁺¹	4.0x10 ⁻²	4.0x10 ⁻³	4.0x10 ⁻⁴
Hg ⁺²	4.0x10 ⁻²	4.0x10 ⁻³	4.0x10 ⁻⁴
Pb ⁺²	1.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁶

방해물질(ppm)	1000 ppm CaCO ₃	100 ppm CaCO ₃	10 ppm CaCO ₃
Mg ⁺²	2.43x10 ⁵	2.43x10 ⁴	2.43x10 ³
Zn ⁺²	6.53x10 ⁵	6.53x10 ⁴	6.53x10 ³
Ba ⁺²	9.60x10 ⁵	9.60x10 ⁴	9.60x10 ³
K ⁺¹	1.56x10 ⁵	1.56x10 ⁴	1.56x10 ³
Na ⁺¹	4.60x10 ⁴	4.60x10 ³	4.60x10 ²
Ni ⁺²	2.94x10 ⁴	2.94x10 ³	2.94x10 ²
Cu ⁺²	2.54x10 ⁴	2.54x10 ³	2.54x10 ²
Fe ⁺²	1.11x10 ⁴	1.11x10 ³	1.11x10 ²
Sr ⁺²	5.20x10 ³	5.20x10 ²	5.20x10 ¹
H ⁺¹	1.4 pH	2.4 pH	3.4 pH

2. 착물 형성

Sulfate, bicarbonate, 그리고 carbonate는 칼슘 이온과 착물을 형성하는 물질이다. 칼슘이온의 농도, 착물 이온의 농도, 용액의 pH, 그리고 용액의 전체 이온세기는 착물 형성 정도를 결정한다. 착물 형성은 free 칼슘이온 농도를 감소시킨다. 그리고 전극이 free 칼슘 이온에만 응답하기 때문에 정확한 값을 얻을 수 없다.

CaSO₄의 형성을 피하기 위해, sulfate의 농도는 5x10⁻⁴M (50 ppm)보다 낮아야 한다. 용액의 pH가 7보다 낮아야 CaCO₃의 형성이나 CaHCO₃⁺ 착물 형성을 피할 수 있다. 또한 전체 carbonate/bicarbonate 농도가 3x10⁻³M(280 ppm carbonate)보다 낮아야 한다.

3. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 같은 온도로 유지되어야 한다.

1x10⁻³ M 용액일 경우에 1℃ 변화로 4% 오차가 발생한다.

만약 온도의 평형이 이루어졌다면, 칼슘전극은 0-40℃ 온도에서 사용될 수 있다. 실온과 매우 다른 온도에서 측정할 경우에 1시간 정도의 평형 시간을 필요로 하기 때문에 실온에서의 측정이 가장 적합하다. 표 3은 온도에 따른 이론적인 기울기 변화를 나타낸다.

표 3. 온도에 따른 전극의 기울기 값

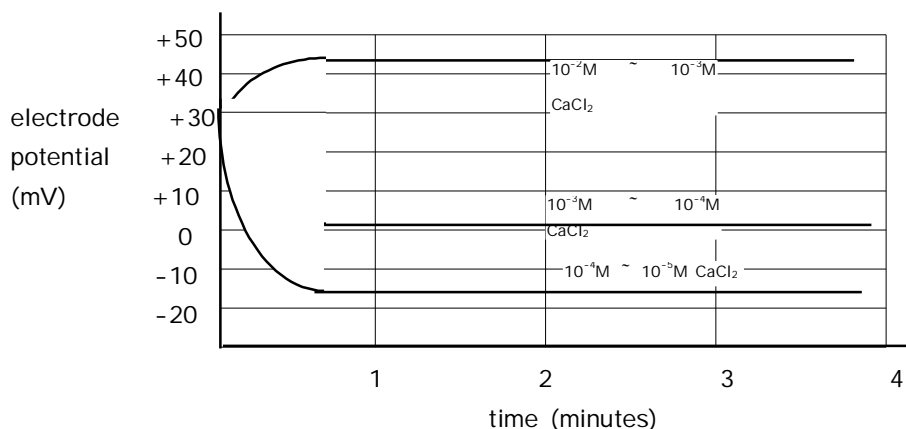
온도 (℃)	S
0	27.10
10	28.10
20	29.08
25	29.58
30	30.07
40	31.07

전극의 감응

calcium 농도에 대한 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 표시하여 27 mV/decade의 기울기의 일직선을 얻는다(그림 2 참고).

전극 전위의 안정성이 99%에 도달하는데 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은 1x10⁻⁴ M 이상의 calcium 농도의 1분 이내이고 검출한계 부근에서는 몇 분이 소요된다. 그림1을 참고한다.

그림 1. CaCl₂의 변화에 따른 전극의 감응 시간



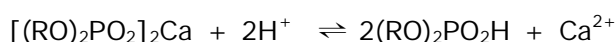
검출 한계

순수한 calcium chloride 용액에서 전극의 검출한계는 용액의 농도가 1M 이상일 경우이다. 그러나 순수한 용액에 다른 이온이 존재한다면 용액의 농도가 $1.0 \times 10^{-1} M$ 이상에서 검출 한계를 보인다. 기준전극에서 발생하는 액체 접촉 전위와 염의 추출 효과의 가능성이 이 검출한계에 영향을 준다. 어떠한 염은 높은 농도로 존재할 때 전극의 membrane에 추출된다. 이러한 현상은 이론적인 감응으로부터 편차의 요인이 되므로 $1.0 \times 10^{-1} M$ 과 1M 사이의 시료를 측정하기 위해서 4 혹은 5 중간 point에서 전극을 보정하거나 시료를 희석한다.

낮은 농도의 검출한계는 전극의 감지하는 부분에서 ion exchanger의 낮은 용해도에 의해 영향을 받는다. 그림2는 낮은 농도의 calcium chloride에서 실제 감응과 이론적인 감응을 비교하여 보여준다.

pH 효과

칼슘 전극의 작동 범위는 pH 3 ~ 10 이다. 다른 pH에서 사용할 경우 막(membrane)에 좋지 않은 영향을 줄 수 있다. 수소 이온은 매우 낮은 농도의 칼슘 이온을 측정하는데 방해 원인이 된다. 칼슘 전극의 선택성은 membrane의 di(n-decyl)phosphate 음이온이 칼슘 이온과 결합할 수 있는 능력에 의해 결정된다. 수소 이온이 존재할 경우 di(n-decyl)phosphate와 결합한 칼슘이온이 수소 이온으로 치환된다.



여기서, R은 n-decyl hydrocarbon chain이다.

또한 수산화 이온은 칼슘 이온과 착물을 형성한다.

전극의 수명

칼슘 전극은 보통 실험실에서 사용할 경우 6달 정도 사용할 수 있다. 사용에 따라 작동 수명이 몇 달로 단축될 수 있다. 감응 시간이 증가하고 보정곡선의 기울기가 감소할 경우에 membrane을 교체하여야 한다.

전극의 기울기 확인 (* 측정하는 동안에도 계속 용액을 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. 150ml 비이커에 증류수 100ml를 넣어 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝을 용액에 넣는다. 만약 Meter의 읽는 값이 계속 변하거나 값이 안정하지 않으면 문제해결방법 란을 참고한다.
2. 피펫을 사용하여 0.1 M, 1000 ppm, 혹은 100 ppm (as calcium carbonate) 표준용액 1 ml와 ISA 2ml를 앞에서 준비한 용액에 첨가한다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정되면 그 값을 기록한다.
3. 피펫을 사용하여 위(2)에서 사용된 동일한 calcium 표준용액 10ml와 ISA 2ml를 (1) 용액에 첨가하여 meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
4. 두 기록된 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 °C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 27; 2 mV의 차가 얻어진다. 전위의 변화가 이 영역을 벗어난다면 문제해결방법을 참고한다.

기울기는 농도가 10배로 변화할 때 나타나는 전위의 변화로 정의된다.

2. Ion meter 이용

1. 0.1M Ca²⁺, 1000 ppm Ca²⁺ 혹은 100 ppm Ca²⁺ 표준용액으로 serial 희석하여 농도가 10배로 변화하는 낮은 농도의 칼슘 표준용액을 두 가지 준비한다.
2. 위에서 준비한 낮은 농도의 표준용액 100ml와 ISA 2ml를 150ml 비이커에 넣는다. 비이커를 자석교반기로 일정하게 저어주고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter가 농도 mode로 되어 있는지를 확인한다.
3. Meter를 측정할 표준용액의 농도에 맞추고 meter 제조회사의 설명서에 따라서 이 값을 memory로 고정시킨다.
4. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다(blot dry).
5. 150ml 비이커에 위(1)에서 준비한 용액 중 높은 농도의 표준용액 100ml와 ISA 2ml를 넣어 자석교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어주고 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
6. Meter를 측정할 표준용액의 농도에 맞추고 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 문제해결란을 본다.

※ 이스텍의 Ion meter를 이용할 경우 기기 설명서에 적혀진 보정방법을 이용하여 기울기를 확인한다.

5. 측정 방법

칼슘 이온의 직접 측정 ; 직접측정에는 pH/mV meter를 이용하는 경우와 Ion meter를 이용하는 경우 두 가지가 있다. 시료의 농도와 비슷한 표준용액을 준비한다.

1. pH/mV meter 이용

1. 0.1M, 1000 ppm, 혹은 100 ppm의 저장표준용액을 serial 희석하여 10⁻² M, 10⁻³ M, 10⁻⁴M, 혹은 100, 10, 1 ppm 표준용액을 준비한다. 표준용액 100 ml당 ISA 2 ml를 각각 첨가한다.
2. 희석시킨 용액 중 가장 묽은 용액(10⁻⁴M 혹은 1 ppm)을 150 ml 비이커에 넣어 자석교반기에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.

3. 중간 농도의 용액(10^{-3} M 혹은 10 ppm)을 150 ml 비이커에 넣어 자석교반기에 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.

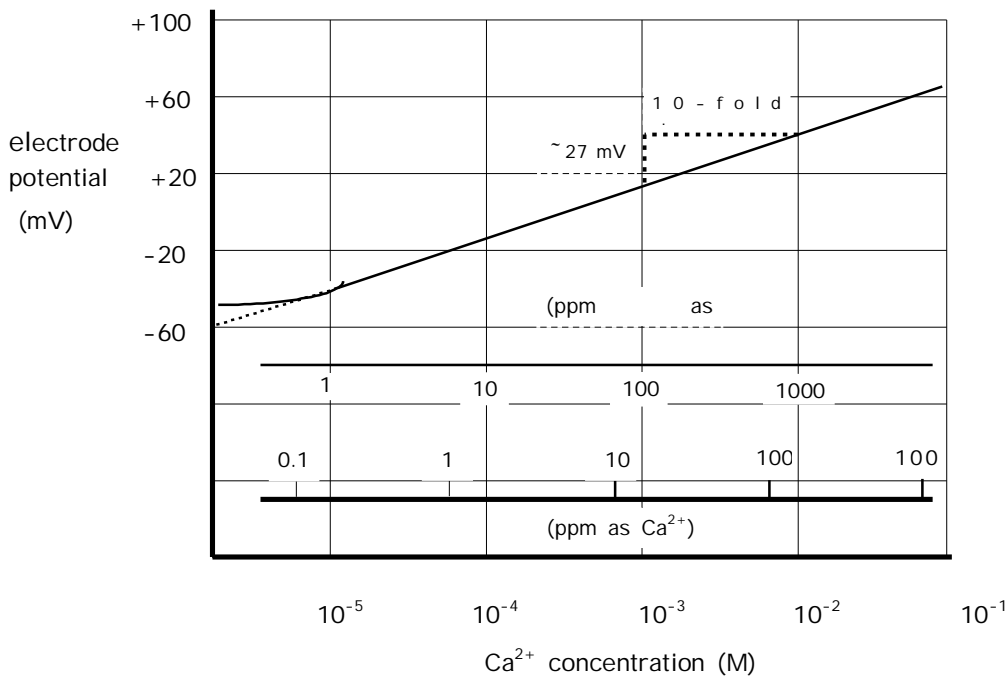
Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.

4. 가장 농도가 짙은 용액(10^{-2} M 혹은 100 ppm)을 자석교반기에 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다.

5. 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따른 mV(세로 축)을 표시하여 그래프를 그린다. 그림 2는 일반적인 보정곡선이다.

곡선의 직선 영역에서 보정 곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형 부분에서는 측정 point를 더 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형 부분에서는 직접 측정 절차를 이용하고 비선형 부분에서는 낮은 농도의 측정방법을 이용한다.

그림 2. 칼슘 전극의 보정곡선



6. 150 ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 비이커를 자석교반기로 저어준다. 전극의 끝을 증류수로 세척하고 건조시켜 용액에 넣고 meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 농도를 직접 구한다.

7. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 실온에서 변화가 없다는 가정 하에 전극의 끝부분을 중간 농도의 표준용액에 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 이 값을 위의 단계 3에 기록된 값과 비교한다. 이 두 값이 0.5 mV 이상 차이가 나거나 실온에서 변화할 경우 위의 2~5 단계를 반복해야 한다. 보정곡선을 매일 새로 얻어야 한다.

2. Ion meter 이용

1. 0.1 M, 1000 ppm, 혹은 100 ppm calcium 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 calcium 표준용액을 2가지 준비한다. 위의 150 ml 비이커를 두 개 준비하여 표준용액 100ml를 각각 넣고 ISA 2ml를 각각에 첨가한다.

2. 위에서 준비된 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인하고 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
3. Meter를 측정할 calcium 표준용액의 농도에 맞추고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
4. 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다.
5. 위에서 준비한 두 표준용액 중 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
6. Meter를 측정할 calcium 표준용액의 농도에 맞추고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
7. 낮은 농도의 시료를 측정할 경우에, 세척하여 건조시킨 전극을 증류수 100 ml와 ISA 2 ml를 포함하는 용액에 넣어 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕값을 고정시킨다.
8. 150ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 자석교반기로 저어준다.
9. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 읽는 값이 안정해지면 meter display로부터 직접 농도를 읽는다.
10. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 실온에서 변화가 없다는 가정 하에 전극의 끝부분을 첫 번째 칼슘 표준용액에 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 이 값을 위의 단계 3에 기록된 값과 비교한다. 이 두 값이 0.5 mV 이상 차이가 나거나 실온에서 변화할 경우 위의 2 ~ 6 단계를 반복해야 한다. 보정곡선을 매일 새로 얻어야 한다.

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

낮은 농도의 칼슘 측정 ; pH/mV meter 이용

이 방법은 이온세기가 1.0×10^{-2} M 이하의 용액에서 이용된다. 만약 용액의 이온세기는 높으나 calcium 농도가 낮을 경우 시료와 비슷한 조성의 보정용액을 준비하는 것을 제외하고 같은 방법을 이용한다.

1. Moles/liter로 측정하는 경우에 0.1M 표준용액 10 ml를 1000 ml로 희석하여 1.0×10^{-3} M 표준용액을 준비한다. 1000 ppm 10 ml 혹은 100 ppm 1 ml를 희석하여 ppm으로 측정할 경우에 10 ppm 표준용액을 준비한다.
2. 칼슘 전극을 적어도 1시간 동안 1.0×10^{-3} M 혹은 100 ppm 칼슘 표준용액에 담가 놓는다.
3. 150ml 비이커에 증류수 100ml를 넣어 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다.
4. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter가 mV mode로 되어있는지를 확인한다.
5. 아래의 표4에 주어진 값과 같이 1.0×10^{-3} M 혹은 10 ppm 표준용액을 첨가한다.
6. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 각각의 값을 기록한다.
7. 그림 2에서와 같이 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따른 전극전위, mV(세로축)를 semi-logarithmic graph 종이에 표시하여 그래프를 그린다.
8. 전극을 증류수로 세척한 후 건조시킨다.
9. 150ml 비이커에 시료 100ml를 넣고 자석교반기로 저어주면서 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 전위를 기록하고 낮은 농도의 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.
10. 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로 준비한다. 1~2시간마다 위의 3~7 단계를 반복하여 보정곡선을 확인한다.

낮은 농도의 칼슘 측정 ; Ion meter 이용

Ion meter와 blank method를 이용하여 칼슘 측정에 따른 일반적인 방법을 따른다.

표 4. 낮은 농도의 칼슘 측정에 대한 단계별 보정값

단계	피펫	첨가 부피(ml)	농도	
			M	ppm
1	A	0.1	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-2}
2	A	0.1	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-2}
3	A	0.2	4.0×10^{-6}	4.0×10^{-2}
4	A	0.2	6.0×10^{-6}	6.0×10^{-2}
5	A	0.4	9.9×10^{-6}	1.0×10^{-1}
6	B	2.0	2.9×10^{-5}	2.9×10^{-1}
7	B	2.0	4.8×10^{-5}	4.8×10^{-1}

피펫 A = 1 ml graduated pipet

피펫 B = 2 ml pipet

용액 : 증류수 100 ml에 1×10^{-3} M 혹은 100 ppm 표준용액을 첨가한다.

적정

활성 물질(시약 혹은 시료)중 하나가 과량으로 존재하지 않을 때까지 측정된 시료에 시약을 정량적으로 계속 첨가한다. 이온 선택성 전극은 색깔이나 혼탁한 상태에 영향을 받지 않기 때문에 종말점을 검출한다. 적정방법이 직접 측정보다 좀 더 시간을 소비하지만 정확성에 있어서 직접 측정보다 10배 정도 뛰어나다.

칼슘의 적정

여기에 설명된 방법은 칼슘을 포함하는 시료의 종말점을 정확히 측정할 수 있는 칼슘 이온 전극을 사용한다. 사용되는 지시약은 EDTA이다.

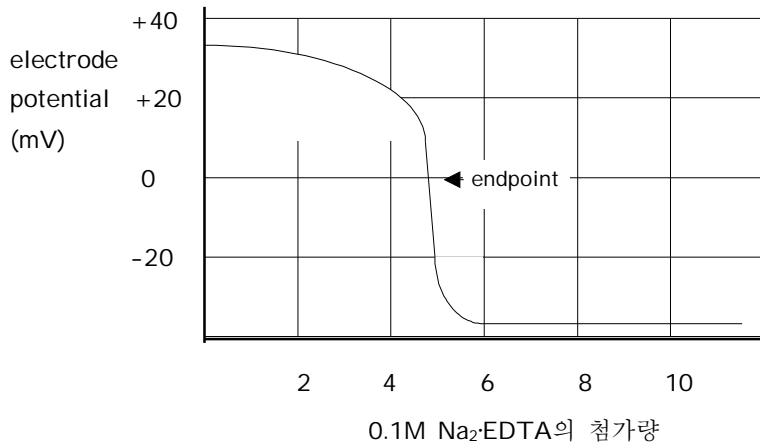
EDTA는 강염기에서 모든 양이온과 안정한 1:1 착물을 형성한다. 시료의 pH는 암모니아를 첨가하여 pH 10으로 맞추고 원하지 않은 이온 착물을 제거한다. 이러한 경우에 masking agent를 첨가한다.

1. 칼슘 이온 전극을 사용하기 전에 끝부분을 10^{-3} M 혹은 100 ppm 칼슘 표준 용액에 최소 1시간동안 넣어둔다.
2. 저장용 EDTA 지시약을 준비한다(준비용액 란을 참조). 예상된 시료의 농도와 같은 농도로 EDTA를 10~20배 희석시킨다. 종말점을 정확하게 검출하기 위해서 시료는 적어도 1.0×10^{-3} M 칼슘을 포함해야 한다.
3. EDTA 용액을 50ml 뷰렛에 채운다. 시료 100ml를 피펫으로 150ml 비이커에 담고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다. 시료에 암모니아를 첨가하여 pH 10으로 맞춘다.
4. 뷰렛의 끝부분이 비이커의 액체 수면보다 약간 위에 오도록 장치하고 전극을 비이커의 중심과 비이커의 벽 사이 중간에 위치시킨다.
5. EDTA를 0.5~1.0 ml씩 첨가한다. 전위가 좀더 빠르게 변하기 시작할 때 EDTA를 약

0.1~0.2 ml씩 첨가한다. 첨가할 때마다 변화되는 mV 값을 기록한다. 종말점 이후 몇 milliliters를 첨가한다.

- 표준 그래프 용지에 첨가한 EDTA(ml)에 따른 mV 전위 값을 표시한다(그림 2를 참고한다). 전위의 변화가 가장 큰 점이 종말점이다.

그림3. 적정곡선($5 \times 10^{-2} \text{M CaCl}_2$ 100 ml를 0.1M Na_2EDTA 로 적정, 암모니아로 pH ~ 10을 맞추)



- 미지의 시료로부터 칼슘 이온 농도는 다음과 같이 계산한다.

$$M_{Ca^{+2}} V_{Ca^{+2}} = M_t V_t$$

$$M_{Ca^{+2}} = \frac{V_t M_t}{V_{Ca^{+2}}}$$

where, $M_{Ca^{+2}}$ = 미지 시료내의 칼슘이온 농도(moles/liter)

V_t = 종말점에서 첨가된 EDTA의 부피

M_t = EDTA 농도(moles/liter)

$V_{Ca^{+2}}$ = 미지 시료의 부피

6. 전극 이론

전극의 작동

칼슘 전극은 sensing module에서 이온교환기(ion exchanger)를 포함하는 전극의 몸체로 구성된다. 이 sensing module은 칼슘 선택적 이온 교환기를 포함하는 겔 형태의 친유기체 막(membrane)으로 되어 있다. 전극 전위는 막(membrane)이 칼슘 용액과 접촉하고 있을 때 막을 통해서 발생한다. 디지털 pH/mV meter 혹은 특별한 이온 meter를 이용하여 일정한 기준 전위에 대하여 측정된 전위는 용액내의 칼슘 이온의 정도에 의존한다. 측정된 전위에 해당하는 칼슘 이온의 농도는 Nernst equation에 의해 설명된다.

$$E = E_0 + S \log X$$

where :

E = 측정된 전극 전위

E₀ = 기준 전위(상수)

S = 전극의 기울기 (~27 mV/decade)

X = 용액내의 칼슘 이온 농도

활동도, X는 용액내에서 이온의 효과적인 농도를 나타낸다. 전체 칼슘 농도 C_t는 free 칼슘 이온, C_f와 결합되거나 착물로 형성된 칼슘 이온, C_b 를 포함한다. 칼슘 전극은 단지 free ion에 해당되기 때문에 free ion의 농도는 다음과 같다.

$$C_f = C_t - C_b$$

활동도는 활동도 계수, γ에 의해 free ion 농도, C_f 와 연관된다.

$$X = \gamma C_f$$

활동도 계수는 전체 이온 세기, I 에 의존한다.

$$-\log \gamma = -\frac{0.5 Z_x^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$I = 1/2 \sum C_x Z_x^2$$

where,

C_x = 이온 X의 농도

Z_x = 이온 X의 전하

∑ = 용액내의 모든 이온의 합

감지하는 이온의 농도와 비교하여 이온 세기가 높거나 일정할 경우에 활동도 계수(γ)는 일정하고 활동도(X)는 농도에 비례한다.

이온 세기를 일정하면서 높은 값으로 유지하기 위해서 ionic strength adjuster (ISA)를 시료와 표준용액에 넣어준다. 칼슘에 대해 적합한 ISA는 염화칼륨(KCl)이다. KCl이외에 다른 용액은 용액에 포함된 이온이 칼슘이온에 대한 전극의 감응을 방해하지 않는다면 ISA로써 사용할 수 있다.

다음으로 기준전극을 고려해야만 한다. 액체 접촉 전위(liquid junction potential)는 다른 조성으로 이루어진 두 가지 용액이 서로 접촉될 때 발생한다. 두 용액의 경계면을 통해 이온이 다른 속도로 확산하므로 두 용액 사이에서 전위의 차가 생긴다. 이 전위는 기준전극이 표준용액에서 뿐만 아니라 시료용액에 있을 때 같거나 액체 접촉 전위의 변화는 측정된 전극 전위에서 오차로 나타날 것이라는 것을 알아두어야 한다.

기준 전극에서 liquid junction filling solution의 조성은 매우 중요하다. Filling solution에서 양 이온과 음이온이 시료로 확산되는 속도는 가능한 한 거의 같아야하고 filling solution은 투명해야 한다. 만약 양전하와 음전하가 시료로 이동되는 속도가 같다면 접촉전위는 존재하지 않는다고 할 수 있다.

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, 5) 시료, 6) 측정기술 등이다.

1. Meter

Meter의 설명서에 주어진 방법에 따라서 확인한다.

2. 유리기구

유리기구는 증류수로 깨끗이 세척하여 완전히 건조시킨다.

3. 전극

전극의 기울기 확인에 설명된 방법을 이용하여 전극을 확인한다.

1. 전극의 기울기 확인에 설명된 방법을 실시할 때 증류수를 사용하였는지 확인한다.
2. 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 측정시 유의사항을 참고하여 기울기를 재확인한다.
3. 아직도 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 올바르게 작동하는 전극으로 기울기를 다시 확인한다. 만약 문제가 계속 발생한다면 working reference electrode로 확인한다.
4. 문제가 지속된다면, 표준용액이 불순하거나, 시료가 방해물질을 포함할 경우, 혹은 측정기술에서 생긴 오차로 인한 것이다(아래의 표준용액 & 시약, 시료, 그리고 측정기술 란을 확인한다).
5. 전극을 test 목적으로 이용할 수 없거나 혹은 사용하는데 있어서 전극이 문제가 발생할 경우 설명서를 보고 다시 확인한다.
 - 전극을 깨끗이 세척한다.
 - 전극을 올바르게 준비한다.
 - 적합한 filling solution을 사용한다.
 - 분석에 사용되고 있는 방법에 따라서 용액의 pH를 맞춘다.
 - 올바르게 정확하게 측정한다.
 - 발생문제와 문제해결방법 란을 재확인한다.

4. 표준 용액 & 시료

예전에 아무 문제없이 이용하였던 측정 방법에서 문제가 발생되었다면 표준용액과 시료를 확인한다. 이러한 문제가 발생했을 경우 항상 표준용액을 다시 준비하는 것이 시간을 절약하는 방법이다. 준비된 표준용액의 오염, 희석의 정확성, 증류수의 순도, 혹은 수학적인 계산착오 등으로 오차가 발생된다.

5. 시료

만약 전극이 표준물질에서만 올바르게 작동하고 시료에서 작동하지 않은 경우 가능한 방해물질, 착물형성 물질, 혹은 감지하는 전극이나 기준전극의 감응에 영향을 주거나 물리적으로 방해물 일으키는 물질이 있는지를 확인한다. 문제를 제거하기 위해 testing 이전에 시료의 조성을 확인한다(시료의 조건과 방해물질을 다시 읽어본다).

6. 측정 기술

전극의 검출한계를 벗어났는지 확인한다. 그리고 분석방법을 정확히 이해하고 이 분석방법이 시료에 적합한지 확인한다. 전극의 기울기 확인과 전극의 특성을 다시 읽어본다.

◆ 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.