

Fluoride 전극 설명서

목 차

Introduction

기본 장치	2
준비 용액	2
전극의 준비 과정 및 보관 방법	
전극의 준비	3
전극의 보관방법	3
측정에 필요한 사항	
측정시 유의사항	3
시료의 조건	4
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	7
전극의 기율기 확인	7
pH/mV meter 이용	7
Ion meter 이용	7
측정방법	
Fluoride의 직접 측정	8
pH/mV meter를 이용한 측정	8
Ion meter를 이용한 측정	9
물에 포함된 fluoride의 직접 측정	10
Acid 용액에서 fluoride의 직접 측정	10
Alkaline 용액에서 fluoride의 직접 측정	11
Ion meter를 이용한 낮은 농도의 fluoride 측정	11
적정	12
적정을 이용한 Fluoride 측정	12
전극 이론	
전극의 작동	13
문제해결방법	
기본 요소	14
발생문제에 따른 문제 해결 방법	15
Fluoride 전극의 기본적인 특성	16
구매에 필요한 자료	16

1. Introduction

pHoenix Fluoride Ion Electrode는 수용액에서 fluoride 이온을 빠르고, 간단하며 정확히 경제적으로 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. 자석교반기(magnetic stirrer) & 교반기용 자석 막대기(magnetic stirring bar)
4. pHoenix Fluoride Ion Electrode, Cat. No. F001501 (기준 전극 필요),
pHoenix Fluoride Ion Combination Glass Electrode, Cat. No. F001502,
혹은 pHoenix Fluoride Ion Combination epoxy Electrode, Cat. No. F001503.
5. pHoenix Single Junction Reference Electrode, Cat. No. 5731428 (F001501을 사용할 경우), 내부 chamber의 pHoenix Reference Filling Solution, Cat. No. R001011,

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. pHoenix Fluoride Standard Solution, 0.1M NaF, Cat. No. F00AS01.
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채우고 sodium fluoride 4.2 g을 넣어 플라스크를 흔들어서 고체를 녹인다. 증류수를 플라스크의 표시부분까지 채워 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다.
3. pHoenix Fluoride Standard Solution, 1000 ppm F⁻¹, Cat. No. F00AS02.
제조 방법 : Sodium fluoride 2.21 g을 넣어 위와 동일한 방법으로 제조한다.
4. pHoenix Fluoride Standard Solution, 100 ppm F⁻¹, Cat. No. F00AS03.
제조 방법 : Sodium fluoride 0.22 g을 넣어 위와 동일한 방법으로 제조한다.
5. pHoenix Total Ionic Strength Adjuster Buffer, TISAB 1, Cat. No. F00IS01 (1 Gallon).
TISAB 1은 용액의 pH를 맞추고 착물화된 fluoride를 다시 이온화시킬 뿐만 아니라 이온세기 (ionic strength)를 일정하게 하는데 사용한다.
제조 방법 : 4L 비이커에 증류수를 반정도 채우고 비이커를 자석교반기에 올려놓는다. 긴 자석교반기용막대기(magnetic stirring bar)를 넣어 저어준다. Concentrated acetic acid 230 ml, sodium chloride 232 g, 그리고 CDTA 16 g을 천천히 첨가한다. 고체를 용해시킨 후 용액을 실온으로 냉각시킨다. Sodium hydroxide 150 g을 천천히 첨가한다. 고체를 용해시키고 용액을 실온까지 냉각시킨다. pH 전극을 보정한 후 5M NaOH를 조금 첨가하여 pH 5.25로 맞춘다. 그리고 증류수를 4L 표시부분까지 채운다.
6. pHoenix Low Level Total Ionic Strength Adjuster Buffer, TISAB 2, Cat. No. F00IS02 (1 Gallon).
이 용액은 시료에 fluoride가 $2 \times 10^{-5}M(0.4 \text{ ppm})$ 이하로 포함되어 있거나 fluoride와 착물형성하는 물질이 포함되어 있지 않을 경우 사용한다.

제조 방법 : 4L 비이커에 증류수를 반정도 채우고 57 g의 glacial acetic acid와 58 g의 sodium chloride를 첨가한다. 비이커를 자석교반기에 올려놓고 자석교반기용막대기(magnetic stirring bar)를 넣어 저어준다. 보정된 pH 전극을 용액에 넣고 5M NaOH를 천천히 첨가하여 pH 5.25로 맞춘다. 용액을 냉각시키고 증류수를 비이커의 표시부분까지 채운다.

7. pHoenix Total Ionic Strength Adjuster Buffer, TISAB 3, Cat. No. F00IS03(1 Gallon)

TISAB 3는 1 ppm fluoride 이온의 존재 하에서 100 ppm 이상의 aluminum 이나 iron과 착물을 형성한다. 200 ppm aluminum이나 iron이 존재할 경우 1 ppm fluoride를 측정하는데 약 5%의 오차가 발생한다.

제조 방법 : 4L 비이커에 증류수를 반정도 채우고 비이커를 자석교반기에 올려놓고 긴 자석교반기용막대기(magnetic stirring bar)를 넣어 저어준다. Concentrated HCl (36-38%) 336 ml, TRIS(hydroxymethylaminomethane) 968 g, 그리고 sodium tartrate($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 920 g을 천천히 첨가한다. 고체를 녹인 후 용액을 실온으로 냉각시키고 증류수를 표시부분까지 채운다.

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 준비 과정 및 보관 방법

전극 준비

전극의 끝부분에 덮여있는 고무 뚜껑과 기준 전극의 fill hole을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극의 fill hole 바로 아랫부분까지 filling solution을 채운다(막힌 기준전극을 사용할 때에는 이 과정을 생략). Meter에 전극을 연결한다.

전극의 보관방법

Fluoride 전극을 짧은 시간동안 보관할 경우 TISAB가 첨가된 $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ fluoride 용액에 보관한다. 더 오랜기간 동안(2주 이상) 전극을 보관할 경우에는 전극의 sensing pellet을 세척하여 건조시킨 후 전극의 membrane에 뚜껑(protective cap)을 끼운다. Filling solution을 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 외부 chamber)에서 filling solution을 빼고 고무를 filling hole까지 끼운다. Fluoride 전극을 절대 증류수에 보관하지 않는다.

3. 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정이 가능하다. 1℃ 온도차로 인해서 2%의 측정오차가 발생한다.
2. 정확한 측정을 위해서 일정한 속도로 저어준다. 자석교반기는 용액의 온도를 변화시키기에 충분한 열을 발생시키므로 비이커와 교반기 사이에 스티로폼 같은 절연체를 넣어 이러한 영향을 제거한다.
3. 측정하는 사이에 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해서 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
4. 이온 세기가 큰 시료에 대해서 시료와 비슷한 조성의 표준용액을 준비한다. 측정하기 전에 시료(>0.1M)를 희석한다.
5. 전극을 표준용액이나 시료에 넣었을 때 membrane에 공기방울이 없는지를 확인한다. 공기방울이 맺혀 있을 경우 전극을 다시 용액에 넣어 제거한다.

시료의 조건

모든 시료는 유기용매를 포함하지 않는 수용액이어야 한다. 유기물질은 epoxy electrode 몸체를 용해시키고 전극몸체와 sensing crystal을 연결하는 시멘트를 녹일 수 있다. Methanol, acetone, 혹은 dioxane을 포함하는 용액도 자주 측정하지 않을 경우 측정이 가능하지만 CHCl_3 , DMF 같은 극성이 큰 용매가 포함되어 있지 않아야 한다.

시료와 표준용액에 TISAB를 첨가하여 pH 5.0-5.5를 맞춘다. 시료는 수소 이온과 착물 형성하는 것을 피하기 위해 pH 5이상으로, 수산화이온에 의한 측정 방해 제거하기 위해 pH 7이하로 맞춘다.

시료와 표준용액은 80 ℃이하의 같은 온도에서 측정해야 한다.

TISAB 1은 fluoride가 aluminum이나 iron과 형성된 착물을 이온화시켜 이들 이온과 우선적으로 착물을 형성한다. 1 ppm fluoride가 존재하는 경우, 3-5 ppm aluminum 혹은 iron 까지 착물을 형성한다. 만약 aluminum이나 iron이 더 높은 농도로 존재할 경우에는 TISAB 3을 사용한다.

측정단위

Fluoride 농도는 ppm, moles/liter(M), 혹은 다른 농도 단위로 측정된다.

표 1. 농도 단위 변환 factors

<u>ppm F⁻¹</u>	<u>moles/liter(M)</u>
190.0	1.0 _i 10 ⁻²
19.0	1.0 _i 10 ⁻³
1.9	1.0 _i 10 ⁻⁴

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

수산화 이온, OH^{-1} 은 fluoride 전극의 측정을 방해한다. 시료를 좀 더 염기성으로 만드는 CO_3^{-2} 혹은 PO_4^{-3} 같은 음이온은 OH^{-1} 의 방해를 증가시키지만 직접적으로 전극의 작동을 방해하지 않는다. Cl^{-1} , Br^{-1} , I^{-1} , SO_4^{-2} , HCO_3^{-1} , NO_3^{-1} , 그리고 acetate와 같이, fluoride와 보통 연관되는 다른 음이온은 전극의 작동을 방해하지 않는다. 대부분의 양이온도 fluoride 이온에 대한 fluoride 전극의 감응을 방해하지 않는다.

2. 착물 형성

Aluminum, silicon, iron+3, 그리고 다른 다가 양이온뿐만 아니라 수소이온은 fluoride와 착물을 형성한다. 전체 이온세기(ionic strength), 전체 fluoride의 농도, 그리고 착물을 형성하는 모든 물질의 농도는 착물형성에 많은 영향을 준다. TISAB 1과 TISAB 2는 1 ppm fluoride 용액에서 약 5 ppm aluminum 혹은 iron과 착물을 형성한다. TISAB 3은 더 높은 농도의 aluminum과 iron에서 착물을 형성한다.

3. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 내에 있어야 한다. 전극은 용해도 평형에 영향을 받기 때문에 기준 전극의 전위 값은 온도에 따라 천천히 변한다. 전극의 기울기는 Nernst equation에서 factor "S"로 나타내고 이 값은 온도에 따라서 변화한다. 표2는 온도의 변화에 따른 이론적인 기울기 값이다.

표 2. 온도에 따른 전극의 기울기 값

온도 ($^\circ\text{C}$)	S
0	54.20
10	56.18
20	58.18
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

온도의 평형이 이루어졌다면 pHoenix Fluoride Ion Electrode는 $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 사용할 수 있다. 그러나 실온이 아닌 다른 온도에서 측정할 경우 평형에 도달하는데 1시간 정도가 소요된다.

전극의 감응

Fluoride 농도의 변화에 따라서 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 표시하여 57 mV/decade의 기울기의 일직선을 얻는다(그림 4 참고).

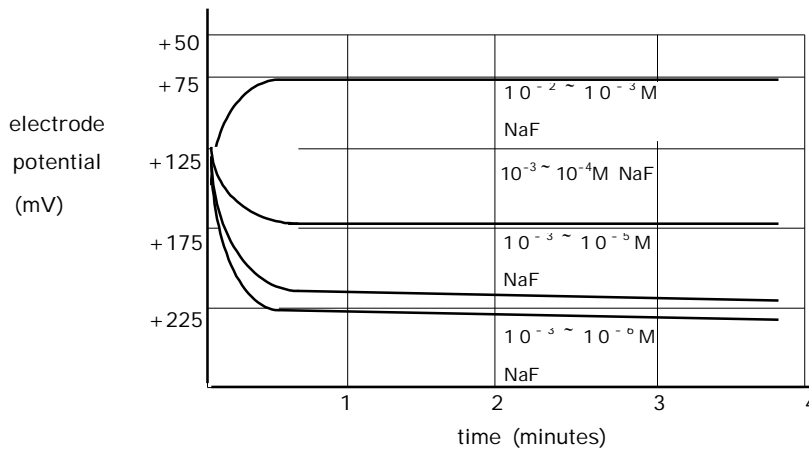
전극 전위의 안정성이 99%에 도달하는데 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은 높은 농도의 용액에서 1분 이내이지만 검출한계 부근에서는 몇 분이 소요된다(그림 1 참고).

전위의 읽는 값이 계속 변하거나 전극의 기울기가 감소할 경우 전극의 membrane을 닦아줄 필요가 있다.

막(membrane)을 닦는 방법

1. Polishing paper를 이용한다면, 종이 1-2장을 바닥에 깔고 중앙에 증류수를 몇방울 떨어뜨린다.
2. 한쪽 손에 종이(면)를 잡고 종이에 전극의 막을 거꾸로 수직이 되게 올려놓고 몇 초 동안 polishing paper(면)의 표면에 전극의 끝부분을 문지른다.
3. 전극의 표면을 증류수로 세척하여 사용하기 전에 약 5분 동안 표준용액에 전극의 끝부분을 넣어둔다.
4. 만약 보석상에서 사용하는 물감을 이용할 경우, 테이블 위에 cotton ball을 올려놓고 비이커의 바닥으로 평평하게 한다.
5. Cotton pad의 중앙에 증류수를 1-2 방울 떨어뜨린다.
6. 축축한 cotton에 물감을 약간 첨가한다.
7. 위의 단계 2-3을 반복 실행한다.

그림 1. NaF 농도에 따른 전극의 감응 시간



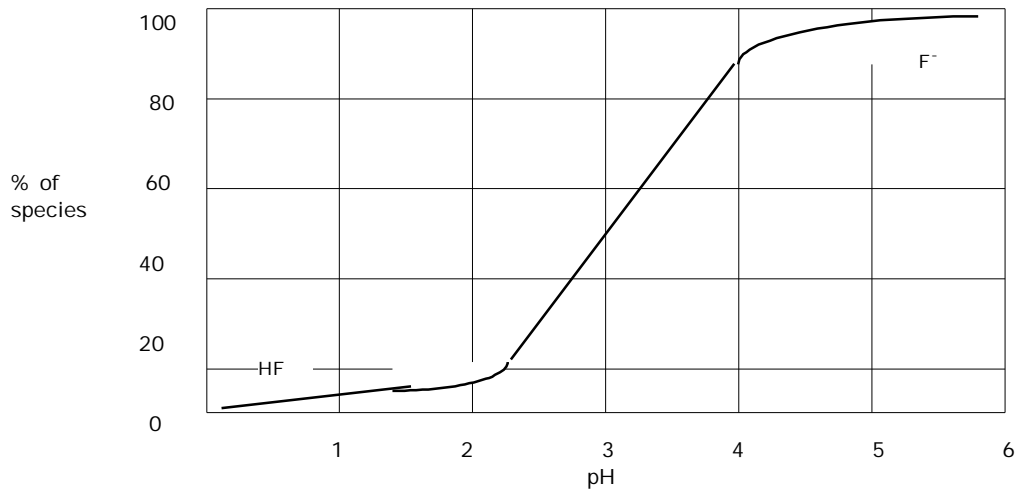
검출 한계

중성 용액에서 $1.0 \times 10^{-6} M$ (0.02 ppm) fluoride 이하의 농도를 측정할 수 있다. 시료의 오염이 낮은 농도의 fluoride 측정에서 오차의 요인이 될 수 있기 때문에 $1.0 \times 10^{-5} M$ 보다 낮은 농도에서 측정하는데 주의가 필요하다. 높은 농도에서의 검출한계는 포화된 fluoride 용액이다.

pH 효과

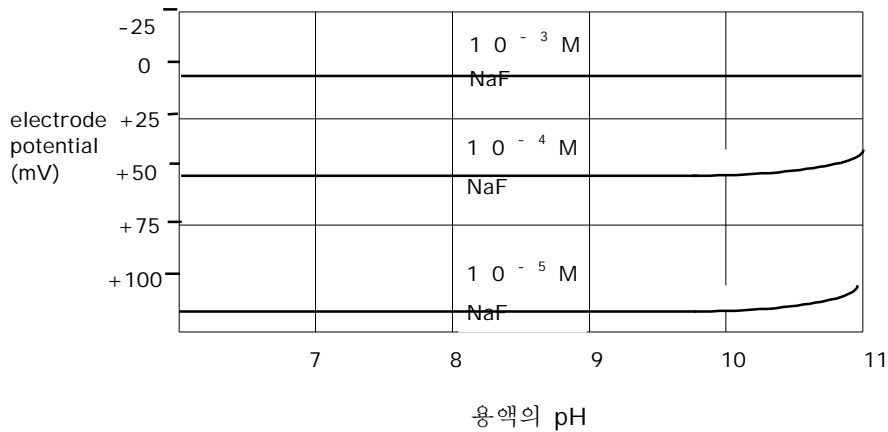
수소는 pH 5 이하의 산성 용액에서 fluoride와 착물을 이루어 분해되지 않은 산인 HF와 이온 HF_2^{-1} 을 형성한다. 그림 4는 산성 용액에서 free fluoride 이온의 비율을 나타낸다.

그림 2. 용액의 pH에 따른 free F⁻의 비율
(단, 수소는 단지 착물을 형성하는 물질이다)



Hydroxide의 농도가 존재하는 fluoride 이온의 농도보다 약 10 배가 더 높을 경우, hydroxide 이온은 fluoride에 대한 전극의 감응을 방해한다. 예를 들어 hydroxide의 농도가 $1.0 \times 10^{-7}M$ 이거나 그 이하일 때, fluoride 측정에 대한 hydroxide의 방해는 pH 7에서 발생하지 않는다. pH가 증가함에 따라서 hydroxide의 방해는 감지할 수 있을 정도로 감소한다. pH 10에서, hydroxide 이온의 농도는 $1.0 \times 10^{-4}M$ 이고 $1.0 \times 10^{-2}M$ fluoride에서 측정할 경우 오차가 발생하지 않는다. Hydroxide 이온의 농도와 fluoride의 농도가 $1.0 \times 10^{-4}M$ 로 같을 경우에 약 10%의 오차가 나타난다. $1.0 \times 10^{-5}M$ 의 fluoride 농도에서 용액이 pH 10에 있을 때 상당한 오차가 발생한다. 그림 3은 이러한 오차를 나타낸다.

그림 3. Alkaline 용액에서 전극의 감응



모든 fluoride 시료와 표준용액에 TISAB 1 혹은 TISAB 2를 첨가하여 용액을 pH 5.0-5.5로 맞추으로써 hydroxide의 방해나 fluoride의 수소이온과의 착물형성을 피할 수 있다. TISAB 3은 pH를 약 8.5로 맞추는데 사용하고 매우 낮은 농도의 측정에 이용할 수 없다.

전극의 수명

Fluoride 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 전극을 교체하여야 한다.

전극의 기울기 확인 (* 측정하는 동안에도 용액을 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 50 ml와 TISBA 50 ml를 넣는다. 교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다(용액 A). Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝부분을 용액에 넣는다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
2. 피펫을 사용하여 0.1 M, 1000 ppm, 혹은 100 ppm fluoride 표준용액 1 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 첨가한다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
3. 피펫을 사용하여 위(2)에서 사용한 동일한 fluoride 표준용액 10 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 넣고 읽은 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
4. 두 기록된 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 °C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 57 ± 2 mV의 차이가 얻어진다. 만약 전위의 변화가 이 영역을 벗어날 경우 문제해결 방법 란을 참고한다.

기울기는 농도가 10배로 변화할 때 나타나는 전위의 변화로 정의된다.

2. Ion meter 이용

1. 0.1 M, 1000 ppm, 100 ppm fluoride 표준용액으로 serial 희석 방법을 이용하여 농도가 10배로 변화하는 낮은 농도의 sodium 표준용액을 두 가지 준비한다.
2. 위에서 준비한 용액 중 농도가 낮은 표준용액 50 ml 와 TISBA 50 ml를 150ml 비이커에 넣는다. 용액을 교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어주고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다). Meter가 농도 mode로 되어 있는지를 확인한다.)
3. Meter를 측정한 표준용액의 농도에 맞추고 meter 제조회사의 설명서에 따라서 이 값을 memory로 고정시킨다.
4. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
5. 위에서 준비한 용액 중 농도가 높은 표준용액 50 ml와 TISBA 50 ml를 또 다른 150 ml 비이커에 넣는다. 교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어준 후 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
6. Meter를 측정한 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 영역을 벗어난다면 문제해결방법을 참고한다.

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

5. 측정 방법

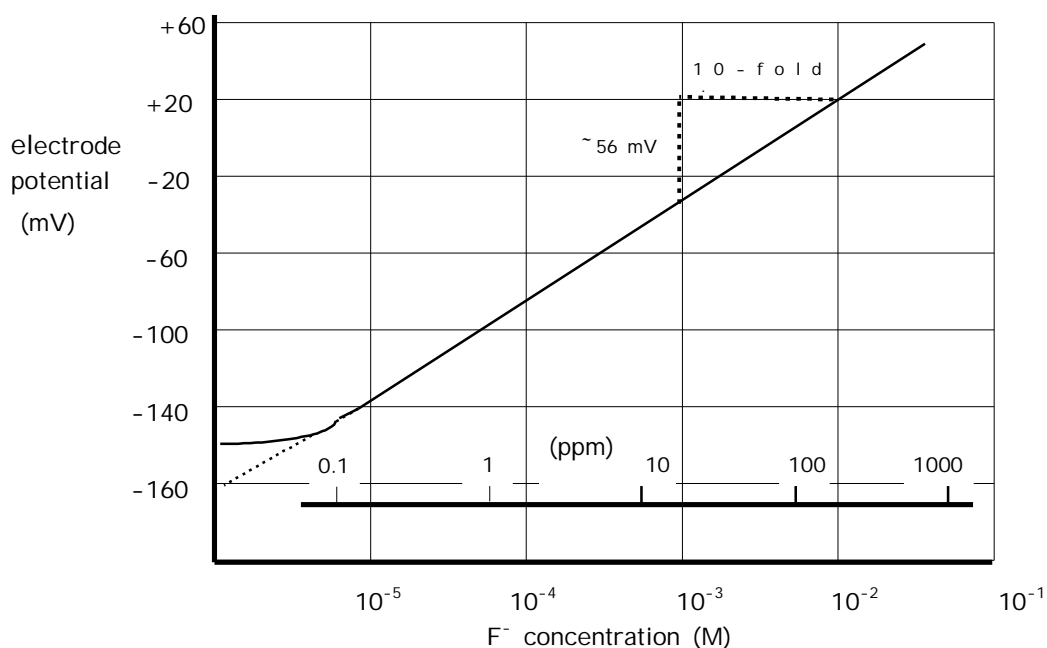
Fluoride | 직접 측정 (*측정하는 동안에도 용액을 교반기로 계속 저어준다.)

; 직접측정에는 pH/mV meter를 이용하는 경우와 Ion meter를 이용하는 경우 두 가지가 있다. 시료와 표준용액의 이온세기는 모든 fluoride 용액에 대해서 TISAB로 맞추므로써 같아진다. 시료와 표준용액의 온도는 같아야한다.

1. pH/mV meter 이용

- 0.1M, 1000 ppm, 100 ppm 표준용액을 serial 희석하여 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 혹은 100, 10, 1 ppm 표준용액을 준비한다. 표준용액 50 ml당 50 ml의 TISAB 1이나 TISAB 3를 첨가한다. 보정할 때 첨가하는 TISAB는 표준용액의 농도에 아무 영향을 주지 않는다고 가정한다.
- 위(1)에서 희석시킨 용액 중 가장 묽은 용액(10^{-4} M 혹은 1 ppm)을 자석교반기로 일정하게 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
- 중간 농도의 용액(10^{-3} M 혹은 10 ppm)을 교반기로 일정하게 저어준다. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다.
- 농도가 가장 큰 용액(10^{-2} M 혹은 100 ppm)을 교반기로 일정하게 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다.
- 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태)의 변화 따른 mV(세로 축)를 표시하여 그래프를 그린다. 1.0×10^{-5} M 이하로 보정곡선을 연장하여 그린다. 이 농도이하에서의 측정은 낮은 농도의 측정 방법을 따른다. 아래의 그림 3은 일반적인 보정곡선이다.

그림 3. Fluoride 전극의 보정곡선



곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 얻는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정을 한다. 선형부분에서는 직접 측정방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 측정방법을 이용한다.

6. 150 ml 비이커에 시료 50 ml와 TISAB 1이나 TISAB 3 50 ml를 넣는다. 용액을 교반기로 일정하게 저어준다. 전극을 증류수로 세척한 후 건조시켜 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter에 표시되는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 시료의 농도를 구한다.
7. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 온도(실온)의 변화가 없다는 가정 하에 중간 농도의 표준용액에 전극의 끝부분을 넣는다. 읽은 값이 안정해지면 위의 단계 3에서 기록된 값과 비교한다. 두 값이 0.5 mV 이상 차이가 나거나 온도가 실온이 아닐 경우 위의 2-5 단계를 반복하여 실행한다. 새로운 보정곡선을 매일 준비한다.

2. Ion meter 이용

1. 0.1 M, 1000 ppm, 100 ppm fluoride 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 fluoride 표준용액을 2가지 준비한다. 150 ml 비이커 두개를 준비하여 위의 표준용액 50 ml를 각각 넣고 TISAB 1 혹은 TISAB 3을 50 ml 첨가한다. 보정할 때 첨가하는 TISAB는 표준용액의 농도에 아무 영향을 주지 않는다고 가정한다.
2. 위에서 준비한 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석 교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인한다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
3. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
4. Meter를 fluoride 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정되면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
5. 전극의 끝부분을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
6. 높은 농도의 표준용액을 자석 교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
7. 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
8. Meter를 fluoride 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
9. 낮은 농도의 측정에서 같은 부피의 증류수와 TISAB 1 혹은 TISAB 3(혹은 100 ml 증류수에 TISAB-2 10 ml를 첨가한다)을 포함하는 용액에 증류수로 세척하여 건조시킨 전극을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
10. 전극을 세척하여 건조시킨 후에 같은 부피의 TISAB 1 혹은 TISAB 3으로 희석된 시료에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 meter display로부터 직접 농도를 읽는다.
11. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 온도(실온)의 변화가 없다는 가정 하에 첫 번째 표준용액에 전극을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 위의 단계 3에서 기록된 값과 비교한다. 두 값이 0.5 mV 이상 차이가 나거나 온도가 실온이 아닐 경우 위의 2-8(9) 단계를 반복하여 실행한다. 새로운 보정곡선을 매일 준비한다.

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

물에서 Fluoride (ASTM D1179, Method B)

이 방법은 물에서의 전체 fluoride 농도를 ppm으로 측정하는데 이용된다. iron이나 aluminum과의 fluoride 착물을 분해하고 pH를 맞추는 뿐 아니라 이온세기(ionic strength)를 일정하게 하기 위하여 TISAB를 시료와 표준용액에 첨가한다. Fluoride 시료의 농도는 이 방법을 이용하여 측정한다. 이 측정 방법은 녹아있는 mineral의 농도나 성질에 영향을 받지 않는다.

100 ppm의 fluoride 표준용액을 serial 희석하여 2, 1, 0.5 ppm fluoride 표준용액을 준비한다.

표준용액 50 ml에 TISAB 1 혹은 TISAB 3를 50 ml씩 첨가한다. 2, 1, 0.5 ppm 표준용액을 사용하

여 앞에서 이미 설명된 방법으로 meter를 보정한다. 보정곡선은 semi-logarithmic 2-cycle 그래

프 종이에 그리거나 ion meter를 이용한다.

Acid Fluoride | 직접 측정

수소이온은 pH 5 이하의 용액에서 fluoride 이온과 착물을 이루어 HF 혹은 HF_2^- 을 형성한다. 이러한 착물은 전극에 의해 검출되지 않는다.

Fluoride를 측정하기 전에 약산성이나 약염기성 영역에 맞추어야 한다. Sodium acetate를 사용하

여 pH 5이상으로 맞추고 표준용액과 시료의 전체 이온세기(ionic strength)를 같게 맞추어 고정시

킨다.

1. 증류수에 sodium acetate(CH_3COONa)를 용해시켜 15% 용액을 준비한다. 모든 시료와 표준용액을 희석하여 준비한다.
2. Fluoride를 제외한 시료의 모든 조성을 포함하는 바탕 용액을 준비한다. 이 용액은 표준용액을 준비하는데 사용한다.
3. 바탕 용액에 fluoride를 첨가하여 표준용액을 준비한다(미지 용액의 농도 범위로). 만약 pH/mV meter를 사용할 경우 3가지 표준용액을 준비하여 앞에서 설명된 바와 같이 보정곡선을 얻는다. 만약 ion meter를 사용할 경우에는 2가지 표준용액만을 준비한다. 표준용액과 sodium acetate는 1:9로 섞는다. 만약 표준용액이 10 ppm fluoride 이하를 포함한다면 표준용액을 2주마다 준비해야 한다.
4. 전극의 기류기 확인 란에 설명된 방법으로 전극을 보정한다.
5. 미지시료를 sodium acetate로 10:1 희석한 후(위의 3에서와 같이), mV 전위를 측정하여 fluoride 농도를 결정한다.

Alkaline fluoride | 직접 측정

수산화 이온은 적은 양의 fluoride를 포함하는 염기성 용액에서 fluoride 측정을 방해한다. $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 이하의 fluoride 농도를 포함하고 pH 9.5 혹은 그 이상의 용액에서, hydroxide와 fluoride 이온의 농도에 영향을 받으므로 전극의 전위는 fluoride 만이 존재할 때보다 더 높은 값을 보인다 (pH 효과를 참고한다).

4M potassium acetate 용액을 사용하여 pH를 5~6으로 맞추어 수산화 이온에 의한 오차를 제거하고 표준용액과 시료의 전체 이온세기를 맞추어 높인다. Fluoride 이온 농도는 표준용액과 시료를 buffer solution(완충 용액)으로 10:1 희석한 후 보통 사용하는 방법을 이용하여 결정한다.

1. 0.1M, 1000 ppm, 혹은 100 ppm 표준용액을 serial 희석하여 $1.0 \times 10^{-3}M$ 이나 10 ppm fluoride 표준용액을 준비한다. 표준용액 50 ml에 낮은 농도의 TISAB 2를 50 ml 첨가한다.
2. 150 ml 비이커에 증류수 50 ml와 낮은 농도의 TISAB 2를 50 ml 첨가한다. 용액을 교반기로 일정하게 저어준 후 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter가 mV mode로 있는지를 확인한다.
3. 아래의 표3을 참고하여 용액을 준비한다. Meter의 읽는 값이 안정되면 그 값을 각각 기록한다.

표 3. 낮은 농도의 측정에 대한 단계별 보정값

단계	피펫	첨가 부피(ml)	농도	
			M	ppm
1	A	0.1	1.0×10^{-6}	0.01
2	A	0.1	2.0×10^{-6}	0.02
3	A	0.2	4.0×10^{-6}	0.04
4	A	0.2	6.0×10^{-6}	0.06
5	A	0.4	1.0×10^{-5}	0.10
6	B	2.0	2.9×10^{-5}	0.29
7	B	2.0	4.8×10^{-5}	0.48

피펫 A = 1 ml graduated pipet

피펫 B = 2 ml pipet

용액 : 증류수 50 ml와 낮은 농도의 TISAB 2(50 ml)에 표준용액/TISAB 2를 첨가한다.

4. 그림 3에서와 같이 농도(가로 축-로그형태)에 따라 변화되는 전극전위, mV(세로축)를 semi-logarithmic graph 종이에 표시하여 그래프를 작성한다. 전극의 보정을 확인하기 위해 마지막 용액을 보관해둔다.
5. 150 ml 플라스틱 비이커에 시료 50 ml와 낮은 농도의 TISAB 2를 50 ml 넣어 용액을 교반기로 일정하게 저어준다. 세척하여 건조시킨 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록하여 보정곡선으로부터 농도를 결정한다. 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로 준비한다.

낮은 농도의 Fluoride 측정 ; Ion meter 이용

Ion meter를 이용하여 앞에서 설명된 방법에 따라 fluoride를 측정한다. 단 TISAB 1 혹은 TISAB 3 대신에 낮은 농도의 TISAB 2를 사용한다. 항상 바탕 보정을 이용한다.

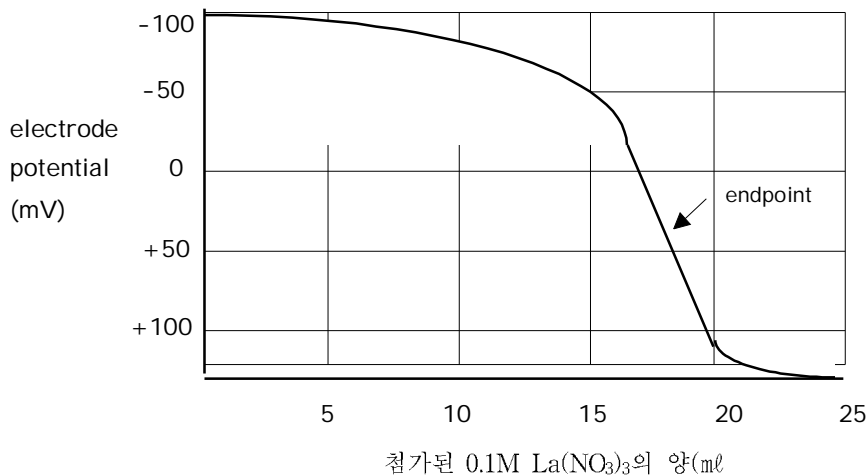
적정

적정은 fluoride 이온 농도를 매우 정확히 측정한다. pHoenix Fluoride Ion Electrode는 fluoride를 포함하는 시료의 적정에 대한 종말점 검출기로서 작용한다. 적정을 이용한 측정이 직접적인 이온 측정보다 시간이 더 소요되지만 결과는 좀더 정확하고 재현성이 있다. Titrant로써 lanthanum nitrate를 사용하여 시료의 전체 fluoride 농도의 1%까지 정확히 측정할 수 있다. 전체 fluoride 농도는 종말점을 검출하는데 적어도 $1.0 \times 10^{-3}M$ 이 되어야 한다. 만약 aluminum, iron, 혹은 3가 chromium이 1% 혹은 그 이상으로 존재한다면 낮은 결과를 얻는다.

적정을 이용한 Fluoride 측정

1. 1L volumetric flask에 약 500 ml 증류수를 채우고 lanthanum nitrate, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 43.3 g을 넣어 녹인다. 증류수를 표시부분까지 채운다. 이 0.1M lanthanum 용액은 모든 적정에 사용된다.
2. 0.1M fluoride 표준용액을 사용하여 적정에 의해 lanthanum nitrate를 표준화한다. 150 ml 플라스틱 비이커에 (정확히 측정된) fluoride 표준용액 9.0 ml와 증류수 약 50 ml를 첨가한다. 용액을 자석교반기로 일정하게 저어준 후 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
3. 10 ml 플라스틱 뷰렛을 사용하여, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ titrant를 0.5 ~ 1.0 ml씩 첨가한다. 적정부피의 변화에 따른 mV 값을 기록한다. mV 전위의 변화가 증가하면 titrant의 첨가량을 0.1 ~ 0.2 ml로 줄여 첨가한다. 전위의 변화가 처음 0.5 ~ 1.0 ml씩 첨가할 때와 같이 약간씩 변화할 때까지 계속 적정하고 부피에 따른 mV 전위를 기록한다.

그림 4. 보정곡선 (0.112M F^- 25 ml를 0.100M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 로 적정)



4. 선형 그래프 종이를 사용하여 적정부피(X-축)에 따른 mV 값(y-축)을 표시하여 그래프를 작성한다. 종말점은 적정 곡선에서 기울기가 가장 큰 부분으로 나타난다. 종말점은 V_t^0 로 기록한다.
5. 150 ml 플라스틱 비이커에 정확히 측정된 시료 용액 9.0 ml와 증류수 50 ml를 넣는다. 이 용액을 자석교반기로 일정하게 저어준 후 세척하여 건조시킨 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
6. 위의 과정 3에서와 같이 시료를 적정한다. 종말점은 V_t^X 로 기록한다.

$$C_s^X = -\frac{V_t^X - V_t^0}{V_t^0 - V_t^X} \cdot 2 C_s^0$$

where,

C_s^X = 시료의 농도

C_s^0 = fluoride 표준용액의 농도 (0.1M)

V_t^X = 미지시료의 종말점에서 첨가된 titrant의 부피

V_t^0 = 표준화에서 종말점을 이루었을 때 첨가된 titrant의 부피

V_f^X = 시료의 적정에 사용된 시료의 부피

V_f^0 = 표준화에서 적정에 사용된 표준용액의 부피

6. 전극 이론

전극의 작동

pHoenix Fluoride Ion Electrode는 epoxy 혹은 glass body에 부착되어 있는 lanthanum fluoride의 단결정으로 구성된다. 단지 fluoride 이온만이 ionic conductor crystal내에서 이동한다. Membrane이 fluoride 이온을 포함하는 용액과 접촉할 때 membrane사이에서 전위가 발생한다. 이 전극의 전위는 pH/mV meter 혹은 특별한 이온 meter를 이용하여 일정한 기준 전위에 대하여 측정된다. 측정된 전위에 해당하는 fluoride 이온의 농도는 Nernst equation에 의해 설명된다.

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

where :

E = 측정된 전극 전위

E₀ = 기준 전위(상수)

S = 전극의 기울기 (~57mV/decade)

X = 용액내의 fluoride 이온 농도

활동도(X)는 용액 내에서 이온의 효과적인 농도를 나타낸다. 전체 fluoride 이온 농도(C_t)는 착물화된 fluoride 이온(C_b)과 free fluoride 이온(C_f)을 포함한다. Fluoride 전극은 단지 free ion에 해당되기 때문에 free ion의 농도는 다음과 같다.

$$C_f = C_t - C_b$$

활동도는 활동도 계수(γ)에 의해 free ion 농도(C_f)와 연관된다.

$$X = \gamma C_f$$

활동도, X는 용액 내에서 free Fluoride 이온의 효과적인 농도를 나타낸다.

활동도는 활동도 계수(γ)에 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

활동도 계수(γ)는 일정하고 활동도(X)는 농도에 비례한다.

이온 세기를 일정하면서 높은 값으로 유지하기 위해서 TISAB를 fluoride를 포함하는 시료와 표준용액에 넣어준다. Fluoride 전극에 대해 적합한 ISA는 TISAB이다. 이 용액 이외에 다른용액은 용액에 포함되는 이온이 fluoride 이온에 대한 전극의 응답을 방해하지 않을 경우에 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 발생한다.

기준전극이 표준용액에서 뿐만 아니라 시료용액에 있을 때 같게 나타나거나 액체 접촉 전위로 인해 변화되는 이 전위는 측정된 전극 전위에서 오차로 나타날 것이라는 것을 알아두어야 한다.

기준 전극에서 liquid junction filling solution의 조성은 매우 중요하다. Filling solution에서 양이온과 음이온이 시료로 확산되는 속도는 가능한 한 거의 같아야하고 filling solution은 투명해야한다. 만약 양전하와 음전하가 시료로 이동되는 속도가 같다면 접촉전위는 고려하지 않아도 된다.

7. 문제해결 방법

기본 요소

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

1. Meter

Meter는 오차의 요인을 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 안정적인지를 확인한다.

2. Plastic-ware (비이커, 피펫, 뷰렛 등등)

정확한 측정을 하기 위해서는 plastic-ware가 항상 깨끗해야 한다. Plastic-ware는 순한 세척제로 깨끗이 닦아 증류수로 세척하여 건조시킨다.

3. 전극

전극의 기울기 확인에 설명된 방법을 이용하여 전극을 확인한다.

1. 전극의 기울기를 확인하는 과정에서 증류수를 사용하였는지 확인한다.
2. 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 측정시 유의사항과 전극의 감응을 참고하여 기울기를 다시 확인한다.
3. 아직도 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 올바르게 작동하는 sodium ion 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 측정기술을 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.
 - 적절한 TISAB를 사용하여 용액의 pH와 이온세기를 맞춘다.
 - 올바르게 정확하게 측정한다.
 - 발생문제와 문제해결방법을 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 응답에 영향을 주거나 물리적으로 방해를 일으키는 물질이 있는지를 확인한다. 문제를 제거하기 위해 test 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 기술기 확인과 전극의 특성을 다시 읽어본다.

발생문제에 따른 문제해결 방법

발생 문제	요 인	문제해결방법
Meter에 표시되는 값이 영역을 벗어남	meter의 결함	meter 설명서를 참조하여 확인
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 filling solution 으로 채워지지 않음	Reference filling solution을 다시 채운다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극이 용액에 담겨있지 않음	전극을 용액에 넣는다.
	전극의 결함	전극의 작동을 확인한다.
Meter에 표시되는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	meter의 결함	meter 설명서를 참조하여 확인
	TISAB가 사용되지 않음	추천된 TISAB를 사용한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극의 결함	전극을 교체한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	전극을 TISAB가 첨가된 fluoride 표준용액에 담가둔다.
meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.	
Drift (meter에 표시되는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	시료에 착물을 형성하는 물질이 포함되어 있다.	착물형성 란을 확인한다.
	적합하지 않은 internal filling solution	추천된 filling solution을 사용한다.

발생 문제	요 인	문제해결방법
기울기가 낮거나 얻어지지 않음	표준용액이 오염되었거나 잘못 만들어짐	새로운 표준용액을 준비한다.
	TISAB가 사용되지 않음	추천된 TISAB를 사용한다.
	표준용액을 TISAB로써 사용함	TISAB를 사용한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기 방울을 제거한다.
보정곡선은 올바르게 얻어졌 으나 잘못된 값을 얻음	semi-log 종이의 눈금이 바르 지 않음	가로축에 mV를 표시하고 세로축에 로그형태로 농도를 표시 한다. 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. $1 \mu 10^{-3}M = 19 \text{ ppm as } F^{-1}$
	시료내에 착물을 형성하는 물질이 포함되어 있다.	착물형성 란을 확인한다

8. Fluoride 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : 포화된 용액 $\sim 10^{-6} M$

(포화된 용액 $\sim 0.02 \text{ ppm}$)

pH 범위 : 5 ~ 7 at $1.0 \mu 10^{-6}M F^{-1}$ ($0.02 \text{ ppm } F^{-1}$)

5 ~ 11 at $1.0 \mu 10^{-1}M F^{-1}$ ($1900 \text{ ppm } F^{-1}$)

온도 범위 : 0 ~ 80 °C

(연속적인 측정이 아닐 경우 80 ~ 100 °C까지 사용)

저항 : 150 ~ 200 kΩ

재현성 : μ 2%

크기 : 길이 - 110 mm

지름 - 12 mm

케이블 길이 : 1 m

보관 : TISAB가 첨가된 fluoride 표준용액에 보관한다.

9. 구매에 필요한 자료

P/N	설명
F O O 1 5 0 1	Fluoride Ion Electrode, mono (reference electrode necessary), epoxy body
F O O 1 5 0 2	Fluoride Ion Electrode, combination, glass body
F O O 1 5 0 3	Fluoride Ion Electrode, combination, epoxy body
5 7 3 1 4 2 8	Reference Electrode, single junction, sleeve, epoxy body, for use with the FO01501
F O O A S 0 1	Fluoride Standard, 0.1M NaF
F O O A S 0 2	Fluoride Standard, 1000 ppm F ⁻¹
F O O A S 0 3	Fluoride Standard, 100 ppm F ⁻¹
F O O I S 0 1	TISAB 1
F O O I S 0 2	TISAB 2
F O O I S 0 3	Low Level TISAB 3
R O O 1 0 1 1	Reference Electrode Filling Solution, 4M KCl/Ag+, for the 5731428, FO01502 inner chamber, and FO01503 outer chamber
R O O 1 0 1 3	Reference Electrode Filling Solution, 4M KCl, for the FO01502 outer chamber
F O O 1 5 0 7	Polishing Paper for the Fluoride Electrode

◆ 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 보정곡선의 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.