

Chloride 전극 설명서

목 차

Introduction

기본 장치	2
준비 용액	2
전극의 조립방법 및 보관방법	
전극 조립방법	3
전극 보관방법	3
측정시 유의사항	
측정시 유의사항	3
시료의 조건	3
측정 단위	3
전극의 특성	
재현성	4
전극의 작동에 영향을 주는 요소	4
방해물질	4
CISA를 이용하여 여러 방해물질을 제거하는 방법	5
착물 형성	5
온도의 영향.....	5
전극의 감응	6
검출한계	6
pH 효과	7
전극의 수명	7
전극의 기울기 확인	
pH/mV meter 이용	7
Ion meter 이용	7
측정방법	
Chloride 이온의 직접 측정	8
pH/mV meter 이용	8
Ion meter 이용	9
pH/mV meter를 이용한 낮은 농도의 chloride 측정	9
Ion meter를 이용한 낮은 농도의 chloride 측정	10
전극 이론	
전극의 작동	10
문제해결방법	
기본 요소	11
발생문제에 따른 문제 해결 방법	13
Chloride 전극의 기본적인 특성	14
구매에 필요한 자료	14

1. Introduction

pHoenix Chloride Ion Electrode는 수용액에서 chloride 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. 자석 교반기(magnetic stirrer) & 교반기용 자석 막대기(magnetic stirring bar)
4. **pHoenix Chloride Ion Electrode, Cat. No. CL01501** (기준 전극 필요),
pHoenix Chloride Ion Combination Glass Electrode, Cat. No. CL01502,
혹은 **pHoenix Chloride Ion Combination Epoxy Electrode, Cat. No. CL01503**.
5. **pHoenix Double Junction Reference Electrode, Cat. No. 5771427**(CL01501에 사용),
안쪽 junction내의 **pHoenix Filling Solution, Cat. No. R001011**,
바깥쪽 junction 내의 **pHoenix Filling Solution, Cat. No. R001015**

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. **pHoenix Ionic Strength Adjuster, 5M NaNO₃, Cat. No. CL0IS01**. 1000 ml volumetric
제조 방법 : flask에 증류수를 반정도 채워 NaNO₃ 425 g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수로 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다.
시료와 표준용액 100ml에 ISA 2ml를 첨가하여 ionic strength 0.1M을 맞춘다.
3. **pHoenix Electrode Filling Solution, 1M/0.1M KNO₃/KCl. Cat. No. R001046** (CL01503 Chloride combination epoxy electrode를 사용할 경우), **pHoenix Electrode Filling Solution, 1M KNO₃, Cat. No. R001015**(5731429 double junction reference electrode 혹은 CL01502 chloride combination glass electrode를 사용할 경우).
4. **pHoenix Chloride Standard, 0.1M NaCl, Cat. No. CL0AS01**.
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 NaCl 5.84 g을 넣어 플라스크를 흔들어 녹인 후 증류수를 표시부분까지 채운다. 플라스크에 뚜껑을 덮고 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다.
5. **pHoenix Chloride Standard, 1000 ppm Cl⁻¹, Cat. No. CL0AS02**.
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 NaCl 1.65 g을 첨가한다. 증류수를 표시부분까지 채워 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시킨다.
6. **pHoenix Chloride Standard, 100 ppm Cl⁻¹, Cat. No. CL0AS03**.
제조 방법 : NaCl 0.165 g을 넣어 위와 동일한 방법으로 제조한다.

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 제거하기도 한다.

2. 전극의 조립방법 및 보관방법

전극 조립방법

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.

전극 보관방법

Chloride 이온 전극을 짧은 시간동안 보관할 경우, $1 \times 10^{-2}M$ 표준용액에 보관한다. 2주 이상 보관할 경우, sensing pellet을 세척하여 건조시킨 후 전극의 끝부분에 protective cap을 끼운다. 만약 filling solution 을 다시 채울 수 있다면 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 측정을 할 수 있다. $1^{\circ}C$ 온도차로 인해 약 2%의 오차가 생긴다.
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. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
4. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 없는지를 항상 확인한다. Membrane에 공기방울이 맺혀 있을 경우 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.
5. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질을 준비한다.

시료의 조건

모든 시료는 수용액 상태이어야 하며 epoxy electrode 몸체를 용해시킬 뿐 아니라 전극몸체와 sensing crystal을 연결하는 시멘트를 녹일 수 있는 유기 용매를 포함하지 않아야 한다.

Methanol, ethanol, benzene, 그리고 acetonitrile을 포함하는 용액도 자주 측정하지 않을 경우 측정이 가능하다.

시료와 표준용액은 같은 온도에서 측정해야 한다. 표준용액과 시료 용액은 $50^{\circ}C$ 이하의 같은 온도로 유지되어야 한다.

만약 방해물질이 존재한다면, 방해물질과 전극의 조립방법 및 보관방법에 설명된 방법을 이용하여 제거한다.

Chloride 이온 전극의 pH 영역은 2~12이다. 만약 시료가 이 영역을 벗어난다면 산이나 염기로 pH를 맞춘다.

측정 단위

Chloride의 농도는 parts/million, equivalents/liter, moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측정된다.

표 1. 농도 단위 변환 factors

ppm Cl ⁻¹	moles/liter Cl ⁻¹
354.50	1.0 _i 10 ⁻²
35.45	1.0 _i 10 ⁻³
3.55	1.0 _i 10 ⁻⁴

4. Chloride 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극의 측정을 $\pm 2\%$ 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

Silver 금속의 표면 층은 강한 환원제에 의해 형성된다. 만약 불용성의 염을 형성하는 이온이 시료내에 높은 농도로 존재할 경우 silver salt 층이 membrane에 침전된다. 이러한 경우에 닦아 없애면 전극을 복구할 수 있다. Membrane을 닦는 방법은 전극의 감응을 참고한다.

MnO₄⁻¹과 같은 산화제를 포함하는 용액에서 측정이 가능하지만 수은 이온을 포함하는 시료에서는 불가능하다.

Chloride ion의 측정을 방해하는 이온이 존재할 경우 chloride ion의 측정을 최대한으로 허용할 수 있는 비율을 표 2에 기록하였다. 이 비율은 방해 이온의 molarity에 따른 chloride의 molarity의 비로써 표현된다. 만약 이 비율을 초과할 경우 오차가 발생한다. 비율이 표2에 기록되어 있는 값보다 작을 경우에 측정의 정확성이나 전극 membrane의 표면은 영향을 받지 않는다.

표 2. 방해하는 이온과 chloride ion의 비율
(chloride ion의 측정을 최대 허용할 수 있는 비율)

방해물질	(방해하는 이온, M)/(Chloride 이온, M)
OH ⁻¹ (1)	80
NH ₃ (2)	1.2 _i 10 ⁻¹
S ₂ O ₃ ⁻² (2)	1.0 _i 10 ⁻²
Br ⁻¹ (3)	3.0 _i 10 ⁻³
S ⁻² (4)	1.0 _i 10 ⁻⁶
I ⁻¹ (3)	5.0 _i 10 ⁻⁷
CN ⁻¹ (4)	2.0 _i 10 ⁻⁷

1. 1M HNO₃를 가지고 pH 4로 산성화하여 hydroxide 방해물질을 제거한다.
2. 이 물질은 전극의 손상 없이 과량으로 존재할 수 있는 최대한의 농도를 가진 착물형성 물질을 나타낸다. 위의 표에 나타난 값은 1% 오차를 발생시킨다.
3. Halide를 포함하는 용액에 CISA를 첨가하여 방해물질을 제거한다(아래에 적힌 방법을 이용한다).
4. Ni⁺²의 용액이나 CISA를 첨가하여 sulfide 혹은 cyanide 방해물질을 제거한다.

2. CISA를 이용하여 여러 방해물질의 제거 방법

CISA는 Cl⁻¹에 대해서 100 배 과량의 CN⁻¹, 100 ppm NH₃, Br⁻¹, 혹은 I⁻¹, 또는 500 ppm S⁻² 까지 산화시킬 수 있는 산화제이다. Chloride 측정의 방해물질은 CISA로 제거한다. CISA를 만드는데 이용되는 시약은 강한 산화제이고 후드에서 다루어야만 한다.

CISA는 다음과 같은 방법으로 제조한다.

; 1 liter volumetric flask에 증류수를 약 800 ml 넣고 NaBrO₃ 15.1 g을 첨가하여 플라스크를 흔들어 용해시킨다. 질산(70% w/w 혹은 15.9N) 75ml를 천천히 첨가하여 혼합시키고 증류수를 표시부분까지 채운다.

CISA와 시료를 같은 양으로 혼합한다. 측정하기 전에 용액을 10분 동안 방치해야 한다. 10분 이상 방치하면 chloride가 산화되기 때문에 CISA를 혼합시킨 모든 표준용액과 시료는 측정 후에 버려야 한다. 따라서 보정하기 바로 전에 CISA와 표준용액을 혼합한다. CISA를 첨가한 후 직접 측정을 한다.

표 3. 1.0_i 10⁻⁴M Chloride에서 10% 오차를 발생시키는 착물 형성 물질의 농도

Ion	농도
Bi ⁺³	4.0 _i 10 ⁻⁴ M (80 ppm)
Cd ⁺²	2.0 _i 10 ⁻³ M (200 ppm)
Mn ⁺²	2.0 _i 10 ⁻² M (1100 ppm)
Pb ⁺²	2.0 _i 10 ⁻³ M (400 ppm)
Sn ⁺²	6.0 _i 10 ⁻³ M (700 ppm)
Tl ⁺³	4.0 _i 10 ⁻⁵ M (8 ppm)

3. 착물형성

전체 농도(C_t)는 free 이온(C_f)과 착물로 형성된 이온(C_c)을 포함한다.

$$C_t = C_f - C_c$$

전극은 단지 free ion에만 감응하기 때문에 용액내의 착물형성 물질은 이온의 측정 농도를 감소시킨다.

4. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내로 유지되어야 한다. 전극은 용해도의 평형에 의존하기 때문에 기준전극의 전위는 온도에 따라서 천천히 변화한다.

표 4. 온도에 따른 전극의 기울기 값

온도 (°C)	S
0	54.2
10	56.2
20	58.2
25	59.2
30	60.1
40	62.1
50	64.1

Nernst equation에서 "S"로 표시되는 전극의 기울기는 온도에 따라서 변화한다. 표 4는 chloride ion에 대해서 온도의 변화에 따른 "S"의 값을 나타낸다.

따라서 온도가 변화할 경우에 전극을 다시 보정해야 한다.

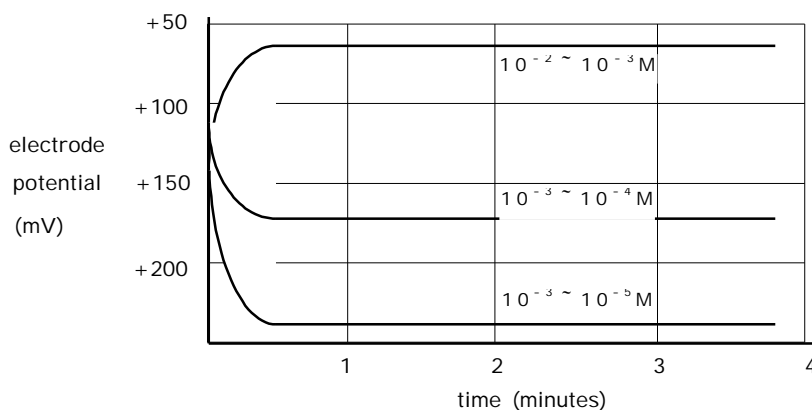
온도 평형이 이루어진다면 pHoenix Chloride Ion Electrode의 온도범위는 0~80°C이다. 온도가 실온과 매우 다르다면 평형시간이 1시간 정도 요구된다.

전극의 감응

Chloride 농도의 변화에 따른 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 표시하여 56 mV/decade 기울기의 일직선을 얻는다(그림2 참고).

전극 전위의 안정성이 99%에 도달하는데 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은 1×10^{-5} M 이상의 chloride 농도에서 1분 이내이지만 검출한계 부근에서는 몇 분이 소요된다(그림1 참고).

그림 1. NaCl의 변화에 따른 전극의 감응 시간



전위의 읽는 값이 계속 변하거나 전극의 기울기가 감소할 경우 전극의 막(membrane)을 닦아야 한다.

막(membrane)을 닦는 방법

1. Polishing paper를 이용한다면, 종이 1-2장을 바닥에 깔고 중앙에 증류수를 몇 방울 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.

검출 한계

순수한 sodium chloride 용액에서 검출한계는 1M 이상이다. Chloride 용액에 다른 이온이 존재할 경우 $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ 이상의 농도에서 검출 한계를 보인다. 그러나 기준전극에서 발생하는 액체 접촉 전위의 가능성과 i 염의 추출 효과는 두 가지 제한 요소이다. 어떠한 염은 높은 농도에서 전극의 membrane에 추출된다. 이러한 현상은 오차의 요인이 된다. $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ 과 1M 사이의 시료를 측정하기 위해서 4 혹은 5 중간 point에서 전극을 보정하거나 시료를 희석한다.

더 낮은 검출 한계는 전극 pellet의 낮은 용해도에 영향을 받는다. 그림 2는 실제 응답과 비교하여 낮은 농도의 chloride의 이론적인 감응을 나타낸다. 10^{-4}M Cl^{-1} 이하의 chloride 측정은 낮은 농도의 측정방법을 이용한다.

pH 효과

전극을 pH 영역 전체에서 이용할 수 있지만 수소이온은 낮은 농도의 chloride 이온의 측정을 방해한다. 표2는 수소 이온의 방해로 인해 발생하는 10% 오차를 제외한 다른 오차 없이 낮은 농도의 측정이 이루어질 수 있는 최소한의 pH를 결정하는데 이용된다.

전극의 수명

Chloride 전극은 보통 실험실에서 사용할 경우 6달 정도 사용할 수 있다. 사용 여부에 따라 수명은 몇 달로 단축될 수 있다. 감응 시간이 증가하고 보정곡선의 기울기가 감소할 경우에 membrane을 교체하여야 한다.

전극의 기울기 확인

; 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 2ml를 넣어 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다(용액 A).
2. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
3. 피펫을 사용하여 0.1 M 혹은 1000 ppm chloride 표준용액 1ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 첨가한다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
4. 피펫을 사용하여 위에서 사용한 동일한 chloride 표준용액 10ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 넣고 meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면, 그 값을 기록한다.

두 기록된 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 $20 \sim 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 $56 \pm 2 \text{ mV}$ 의 차가 얻어진다. 만약 전위의 변화가 이 영역을 벗어날 경우 문제해결방법을 참고한다.

기울기는 농도가 10배로 변화할 때 나타나는 전위의 변화로 정의된다.

2. Ion meter 이용

1. 0.1 M 혹은 1000 ppm chloride 표준용액으로 serial 희석 방법을 이용하여 농도가 10배로 변화하는 낮은 농도의 chloride 표준용액을 두 가지 준비한다(용액 A).
2. 150ml 비이커에 위에서 준비한 용액(A) 중 농도가 낮은 표준용액 100ml 와 ISA 2ml를 넣는다. 비이커를 자석교반기로 일정하게 저어주고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.

3. Meter가 농도 mode에 있는지를 확인한다.
 4. Meter를 측정할 표준용액의 농도에 맞추고 meter 제조회사의 설명서에 따라서 이 값을 memory로 고정시킨다.
 5. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
 6. 150 ml 비이커에 높은 농도의 표준용액 100ml와 ISA 2ml를 넣어 자석교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어준 후 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
 7. Meter를 측정할 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

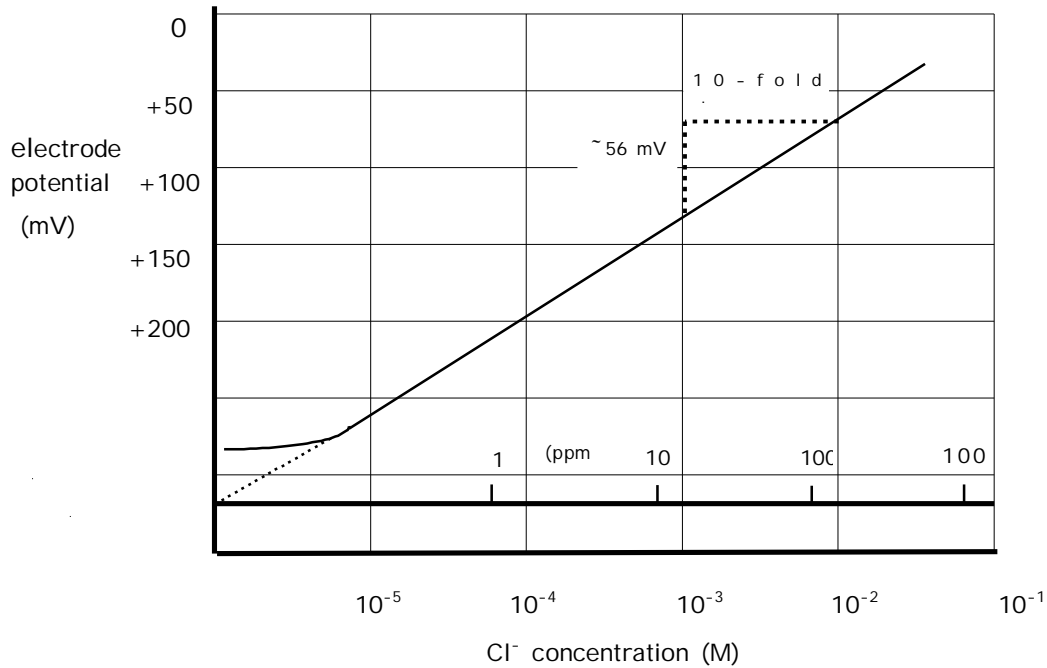
Chloride 이온의 직접 측정

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

1. pH/mV meter 이용

1. 0.1M 혹은 1000 ppm의 표준용액을 serial 희석하여 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 혹은 100, 10 ppm 표준용액을 준비한다. 표준용액 100ml당 ISA 2ml를 첨가한다. 시료가 0.1M 이상의 이온세기를 가진다면 시료와 비슷한 조성을 가진 표준용액을 준비한다.
2. 위에서 준비한 용액 중 가장 묽게 희석시킨 용액(1.0×10^{-4} M 혹은 10 ppm)을 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다.
3. 자석교반기에 중간 농도의 용액(1.0×10^{-3} M 혹은 100 ppm)을 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다.
4. 가장 농도가 큰 용액(10^{-2} M 혹은 1000 ppm)을 자석교반기로 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 값이 안정해지면 값을 기록한다.

그림 2. Chloride 전극의 보정곡선



- 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따른 mV(세로 축)를 표시하여 그래프를 그린다. 1.0 ; 10⁻⁵M 혹은 1 ppm 이하로 보정곡선을 연장하여 그린다. 아래의 그림2는 일반적인 보정곡선이다. 곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형의 영역에서는 측정 point가 첨가된다. 비선형부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형 부분에서는 직접 측정방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 방법을 이용한다.
- 150 ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 비이커를 자석교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 직접 농도를 직접 구한다.
- 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 온도(실온)의 변화가 없다는 가정하에 중간농도의 표준용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 위의 단계 3에 기록된 값과 비교한다. 두 값이 0.5 mV 이상 차이가 나거나 온도가 실온이 아닐 경우 위의 2-5 단계를 반복하여 실행한다. 보정곡선을 매일 새로 준비한다.

2. Ion meter 이용

- 0.1 M 혹은 1000 ppm chloride 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 chloride 표준용액을 2가지 준비한다. 150 ml 비이커 두개를 준비하여 위의 표준용액 100 ml를 각각 넣고 ISA 2 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 chloride 표준용액의 농도에 맞추고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조 회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
- 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다.
- 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.

7. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
8. Meter를 chloride 표준용액의 농도에 맞추고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
9. 낮은 농도의 시료를 측정할 경우에, 세척하여 건조시킨 전극을 증류수 100ml와 ISA 2ml를 포함하는 용액에 넣어 meter에 표시되는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕 값을 고정시킨다.
10. 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 ISA 2 ml를 넣고 자석교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣어 읽는 값이 안정해지면 meter display로부터 직접 농도를 구한다.
11. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 실온에서 변화가 없다는 가정하에 전극의 끝부분을 첫 번째 chloride 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 2~8(9) 단계를 반복해야 한다. 보정곡선을 매일 새로 얻어야 한다.

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

낮은 농도의 chloride 측정 ; pH/mV meter 이용

보정곡선의 비선형부분에서 낮은 농도의 chloride 측정방법에 따라서 사용한다(그림2 참조). 이 방법은 이온세기가 1.0×10^{-4} M 이하의 용액에서 이용된다.

1. 표준 ISA 20 ml를 증류수 100 ml로 희석한다.
희석한 ISA($1.0M NaNO_3$)를 각 시료 100 ml당 1 ml씩 첨가하여 background ionic strength를 $1.0 \times 10^{-2}M$ 로 맞춘다.
2. 0.1M 표준용액 10 ml를 100 ml로 희석하여 moles/liter로 측정하는 경우에 $1.0 \times 10^{-2}M$ 표준용액을 준비한다. ppm으로 측정하는 경우에는 1000 ppm 표준용액을 사용한다.
3. 100 ml volumetric flask에 위에서 희석한 낮은 농도의 ISA 1 ml를 넣고 증류수를 표시부 분까지 채운다. 이 용액을 150 ml 비이커에 옮긴 후 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다.
4. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter가 mV mode로 되어있는지를 확인한다.
5. 표5를 참고하여 $1.0 \times 10^{-2}M$ 혹은 1000 ppm 표준용액을 첨가하여 용액을 준비한다.
7. Meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.

표 5. 낮은 농도의 chloride 측정에 대한 단계별 보정

단계	피펫	첨가 부피(ml)	농도	
			M	ppm
1	A	0.1	1.0×10^{-5}	1.0
2	A	0.1	2.0×10^{-5}	2.0
3	A	0.2	4.0×10^{-5}	4.0
4	A	0.2	6.0×10^{-5}	6.0
5	A	0.4	9.9×10^{-5}	9.9
6	B	2.0	2.9×10^{-4}	29.0
7	B	2.0	4.8×10^{-4}	48.0

피펫 A = 1 ml graduated pipet

피펫 B = 2 ml pipet

용액 : 단계 3에서 준비한 것과 같이 증류수 100 ml와 낮은 농도의 ISA 1ml에 1×10^{-2} M 혹은 1000 ppm 표준용액을 첨가한다.

7. 그림 2에서와 같이 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따라 측정된 전극 전위, mV(세로축)를 semi-logarithmic graph 종이에 표시하여 그래프를 그린다.
8. 전극을 증류수로 세척한 후 건조시킨다.
9. 150 ml 비이커에 시료 100 ml를 넣고 위에서 희석한 낮은 농도의 ISA 1 ml를 첨가하여 자석교반기로 저어준다. 전극을 세척한 후 용액에 끝부분을 넣는다.
10. Meter의 읽은 값이 안정해지면 mV 전위를 기록한다. 낮은 농도의 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.
11. 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로이 준비한다. 1~2시간마다 위의 2~7 단계를 반복하여 보정곡선을 확인한다.

낮은 농도의 **chloride** 측정 ; **Ion meter** 이용

Ion meter와 blank method를 이용하여 보통의 chloride를 측정하는데 주어진 방법을 따른다.

6. 전극 이론

전극의 작동

pHoenix Chloride 이온 전극은 glass나 epoxy body와 silver chloride/silver sulfide membrane으로 구성된다. Membrane이 chloride ion을 포함하는 용액과 접촉할 때, 전극의 전위는 membrane사이에서 발생한다. 이러한 전극 전위는 디지털 pH/mV meter 혹은 이온 meter를 이용하여 일정한 기준 전위에 대하여 측정된다. 측정된 전위에 해당하는 chloride 이온의 농도는 Nernst equation에 의해 설명된다.

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

where :

- E = 측정된 전극 전위
- E₀ = 기준 전위(상수)
- S = 전극의 기울기 (~56 mV/decade)
- X = 용액에서 chloride 이온의 농도

활동도, X는 용액 내에서 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

감지되는 이온의 농도에 관계하여 이온 세기가 일정하면서 높은 경우에 활동도 계수, γ 는 일정하고 활동도(X)는 농도에 직접적으로 비례한다. 이온세기를 일정하면서 높은 값으로 유지하기 위해 시료와 표준용액에 첨가한다. Chloride Ion의 ISA는 NaNO_3 를 사용한다. 이 용액에 포함되는 다른 이온이 chloride 전극의 감응을 방해하지 않는 한 이 용액을 ISA로 사용한다. 높은 이온세기(0.1M보다 큰)를 가진 시료는 ISA를 첨가하지 않아도 된다. 그리고 이 용액의 표준용액은 시료와 비슷한 조성으로 준비해야 한다.

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

기준 전극에서 liquid junction filling solution의 조성이 매우 중요하다. Filling solution에서 양이온과 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.

강산(pH = 0-2)이거나 강염기(pH = 12-14)의 용액을 측정하는데 특히 어려움이 따른다. 시료에서 수소와 수산화 이온의 높은 이동도(mobility)로 인하여 염의 농도에 따른 접촉 전위의 영향을 제거하기가 불가능하다. 이러한 경우에는 시료와 같은 pH 영역에서 전극을 보정하거나 이온 측정에 알려진 increment method를 사용한다.

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

Meter는 오차의 요인을 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

유리기구는 증류수로 깨끗이 세척하여 완전히 건조시킨다.

3. 전극

전극의 기율기 확인에 설명된 방법을 이용하여 전극을 확인한다.

1. 전극의 기율기를 확인할 때 증류수를 사용하였는지 확인한다.
2. 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 측정시 유의사항을 참고하여 기율기를 다시 확인한다.
3. 아직도 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 올바르게 작동하는 전극으로 기율기를 다시 확인한다. 만약 문제가 계속 발생한다면 working reference electrode로 확인한다.

4. 문제가 지속된다면, 표준용액이 불순하거나, 시료가 방해물질을 포함할 경우, 혹은 측정 기술에서 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 문제해결방법을 재확인한다.

4. 표준 용액 & 시료

예전에 아무 문제없이 이용하였던 측정 절차에서 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 방해할 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.

발생문제에 따른 문제해결 방법

발생 문제	요인	문제해결방법
Meter에 표시되는 값이 영역을 벗어남	meter의 결함	meter의 확인 절차를 실행한다. (meter 설명서를 참조)
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 채워지지 않음	기준전극이 filling solution으로 채워져 있는지를 확인한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극이 용액에 담겨있지 않음	전극을 용액에 넣는다.
	전극의 결함	전극의 작동을 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.
보정곡선은 올바르게 얻어졌으나 잘못된 값을 얻음	잘못된 표시	mV 값이 정확히 표시되어 있는지를 확인한다.
	표준용액이 맞지 않음	표준용액을 다시 준비한다.
	잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. $1; 10^{-3}M = 35.5 \text{ ppm as Cl}^{-}$
	시료에 착물을 형성하는 물질이 포함되어 있다.	착물형성 란을 확인한다.
Drift (meter에 표시되는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	전극이 착물을 형성하는 물질에 노출되어 있음	착물형성 란을 확인한다.
	적합하지 않은 internal filling solution	추천된 filling solution을 사용한다.
기울기가 낮거나 얻어지지 않음	표준용액이 오염되었거나 잘못 만들어짐	새로운 표준용액을 준비한다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	표준용액을 ISA로써 사용함	ISA를 사용한다.
	전극이 착물을 형성하는 물질에 노출되어 있다.	착물형성 란을 확인한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
Meter에 표시되는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	meter의 결함	meter 설명서를 참고하여 조사한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극의 결함	전극을 교체한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	Chloride 표준용액에 전극을 보관한다.
	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.
	ISA를 사용하지 않음	추천된 ISA를 사용한다.

8. Chloride 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : $5 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ M}$
(1.8 ~ 35,500 ppm)
pH 범위 : 2 ~ 12
온도 범위 : 0 ~ 80 °C
저항 : < 1 MΩ
재현성 : ± 2%
시료 : 수용액(유기 용매가 없어야 함)
크기 : 길이 - 110 mm
 지름 - 12 mm
 케이블 길이 : 1 m
보관 : 전극을 chloride 표준용액에 보관한다.

9. 구매에 필요한 자료

<u>P/N</u>	<u>설명</u>
CL01501	Chloride Ion Electrode, mono(reference electrode necessary), epoxy body
CL01502	Chloride Ion Electrode, combination, glass body
CL01503	Chloride Ion Electrode, combination, epoxy body
5731429	Reference Electrode, double junction, sleeve, epoxy body, for use with the CL01501
CL0AS01	Chloride Standard, 0.1M NaCl
CL0AS02	Chloride Standard, 1000 ppm NaCl
CL0AS03	Chloride Standard, 100 ppm NaCl
CL0IS01	Chloride Ionic Strength Adjuster (ISA), 5 M NaNO ₃
R001011	Reference Electrode Filling Solution, 4M KCl/AgCl, for the 5731429 inner chamber
R001015	Reference Electrode Filling Solution, 1M KNO ₃ , for the 5731429 outer chamber and CL01502 electrode
R001046	Electrode Filling Solution, 1M KNO ₃ /0.1M KCl, for the CL01503 electrode
9482011	Polishing Paper for the Chloride Ion Electrodes

◆ 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.