

Copper(II) 전극 설명서

목 차

Introduction

기본 장치	2
준비 용액	2
전극의 준비 과정 및 보관 방법	
전극의 준비	3
전극의 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
온도의 영향	4
pH 효과	5
침전 및 착물형성	5
검출한계	6
전극의 감응	6
전극의 기울기 확인	6
pH/mV meter 이용	6
Ion meter 이용	7
측정방법	
Cupric 이온의 직접 측정	7
pH/mV meter 이용	7
Ion meter 이용	8
pH/mV meter를 이용한 낮은 농도의 cupric 측정	9
Ion meter를 이용한 낮은 농도의 cupric 측정	10
적정	10
Cupric Ion의 적정	10
전극 이론	
전극의 작동	11
문제해결방법	
발생문제에 따른 문제 해결 방법	12
Cupric 전극의 기본적인 특성	13

1. Introduction

pHoenix Cupric Ion Electrode는 수용액에서 cupric 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 stirr bar)
4. **pHoenix Cupric Ion Electrode, Cat. No. CU01501** (기준 전극 필요),
혹은 **pHoenix Cupric Ion Combination Electrode, Cat. No. CU01502**.
5. **pHoenix Double Junction Reference Electrode, Cat. No. 5741427** 혹은 **5771405**,
외부 junction의 **pHoenix Reference Filling Solution, Cat. No. R001015**,
6. **pHoenix Polishing Paper** 혹은 보석상에서 사용하는 물감
오염되거나 부식된 전극의 membrane을 닦기 위해서 필요

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. **pHoenix Ionic Strength Adjuster(ISA), 5M NaNO₃, Cat. No. CU0IS01**.
제조 방법 : 100 ml volumetric flask에 반정도 증류수를 채우고 용액을 서서히 저어주면서 NaNO₃ 42.5 g을 첨가한다. 플라스크를 흔들어 고체를 용해시키고 플라스크의 표시부분까지 증류수를 채워 뚜껑을 덮은 후 플라스크를 위아래로 여러 번 흔들어 용액을 섞어준다. 시료와 표준용액 100 ml에 ISA 2 ml를 각각 첨가한다.
3. **pHoenix Cupric Nitrate Standard Solution, 0.1M Cat. No. CU0AS01**.
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채우고 Cu(NO₃)₂·3H₂O 24.16 g을 넣어 플라스크를 흔들어서 녹인다. 플라스크의 표시부분까지 증류수를 채우고 뚜껑을 덮어 플라스크를 위아래로 여러 번 흔들어서 용액을 섞어준다.
4. **pHoenix Cupric Nitrate Standard Solution, 1000 ppm Cat. No. CU0AS02**.
제조 방법 : Cu(NO₃)₂·3H₂O 3.80 g을 사용하여 위(3)과 동일한 방법으로 제조한다.
5. **EDTA titrant (1M)**
제조 방법 : 100 ml volumetric flask에 증류수를 1/3 정도 채우고 Na₂EDTA·2H₂O 37.2 g을 넣어 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 플라스크의 표시부분까지 증류수를 채우고 플라스크의 뚜껑을 덮어 아래로 여러 번 흔들어서 용액을 섞어준다.

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

Cupric combination ion 전극이나 기준전극의 끝부분에 덮여있는 고무 뚜껑과 fill hole을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. 기준전극이나 combination 전극의 fill hole 바로 아랫부분까지 filling solution을 채운다(막힌 전극을 사용할 경우에 이 과정을 생략). Meter에 전극을 연결한다.

전극의 보관방법

CU01501은 깨끗이 세척하여 건조시켜 protective cap을 끼워 보관한다. 전극을 짧은 시간동안 보관할 경우 기준전극과 CU01502 combination 전극은 염다리로 채워진 용액이나 증류수에 보관한다. 기준전극의 cell은 건조되거나 결정이 형성되지 않도록 주의한다. 오랜 시간 보관할 경우에는 기준전극을 세척한 후 건조시켜 보관한다.

3. 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정을 할 수 있다.
2. 정확한 측정을 위해서 일정한 속도로 저어 준다. 자석교반기는 용액의 온도를 변화시키기에 충분한 열을 발생시키므로 비이커와 교반기 사이에 스티로폼 같은 절연체를 넣어 이러한 영향을 제거한다.
3. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 닦아서 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
4. 전극의 membrane이 매우 민감하기 때문에 같은 조건하에서 표준화하고 시료를 측정해야 한다.
5. 시료의 이온 세기가 높다면 시료와 비슷한 조성의 표준용액을 준비한다.
6. 전극이 느리게 감응하는 이유는 membrane에 침전물이 부착되어 있기 때문이다. 이러한 경우는 polishing paper나 보석상에서 사용하는 물감을 사용하여 제거한다. Polishing paper를 사용하는 경우에, 종이를 길고 가느다랗게 자른다. Polishing paper의 중앙에 증류수를 몇 방울 떨어뜨리고 전극을 종이에 수직이 되도록 잡는다. 전극을 돌려가면서 전극의 끝부분을 닦는다. 보석상에서 사용하는 물감을 이용할 경우, 면 헝겊에 물감을 약간 떨어놓고 증류수 1방울을 떨어뜨려 파우더를 적신다. Polishing paper를 사용할 경우와 같은 방법으로 전극의 끝부분을 닦는다. 전극을 세척하여 건조시킨다. 전극을 사용하기 전 5분 동안 표준용액에 전극을 넣어둔다.

시료의 조건

무기물질의 수용액은 epoxy나 glass body 전극에 영향을 주지 않는다. Methanol, benzene, 그리고 acetone을 포함하는 용액도 자주 측정하지 않을 경우 측정이 가능하다.

표준용액과 시료의 온도는 같아야 한다. 온도에서 1°C 차이가 날 경우 기울기에서 약 4% 오차가 발생된다.

Cupric hydroxide, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 침전을 막기 위해서 시료의 pH를 1M HNO_3 를 사용하여 pH 7을 맞춘다.

측정단위

Cupric ion 이온은 parts/million, equivalents/liter, moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측정된다.

표 1. 농도 단위 변환 factors

ppm Cu^{+2}	moles/liter(M)
6354	1.0×10^{-1}
635	1.0×10^{-2}
63.5	1.0×10^{-3}
6.35	1.0×10^{-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

Cupric 이온 전극은 음이온이나 대부분의 양이온에 감응하지 않는다. 용액에 mercury나 silver가 포함되어 있을 경우 전극의 membrane이 오염되어 전극의 감응이 느려진다.

만약 시료에서 ferric 이온의 농도가 cupric 이온 농도의 1/4보다 높다면 측정에 영향을 주기 때문에 시료에 sodium fluoride를 첨가하여 ferric 이온을 제거한다.

Membrane이 침전물로 코팅되었을 경우, 측정시 유의사항에 설명된 방법에 따라서 polishing paper나 보석상에서 사용하는 물감으로 처리하여 이 침전물을 제거할 수 있다. 경우에 따라서 chloride와 bromide 이온은 전극의 작동을 방해한다. 시료에서 cupric 이온의 농도에 따라서 chloride나 bromide 이온의 농도는 방해작용을 결정하는 요인이다.

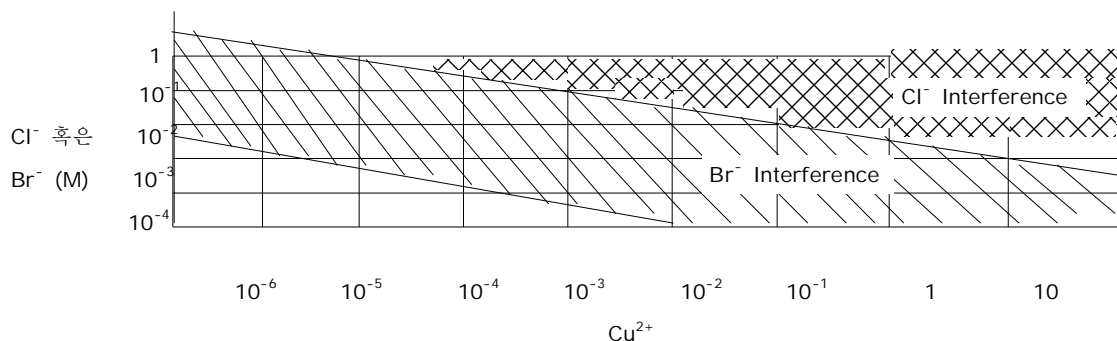
농도(moles/liter)가 다음범위를 벗어날 경우에 전극의 작동을 방해한다.

$$(\text{Cu}^{+2})(\text{Cl}^{-1}) > 1.6 \times 10^{-6}$$

$$(\text{Cu}^{+2})(\text{Br}^{-1}) > 1.3 \times 10^{-12}$$

그림 1은 전극의 작동을 방해하는 cupric 이온과 chloride 혹은 bromide 이온의 농도를 표시한다.

그림 1. 전극의 작동을 방해하는 chloride와 bromide 이온의 농도



2. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 내에 있어야 한다. $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 에서 1°C 온도차로 인해 4% 오차가 발생된다. 전극은 용해도 평형 영향을 받으므로 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 기울기값이다.

표 2. 온도에 따른 전극의 기울기 값

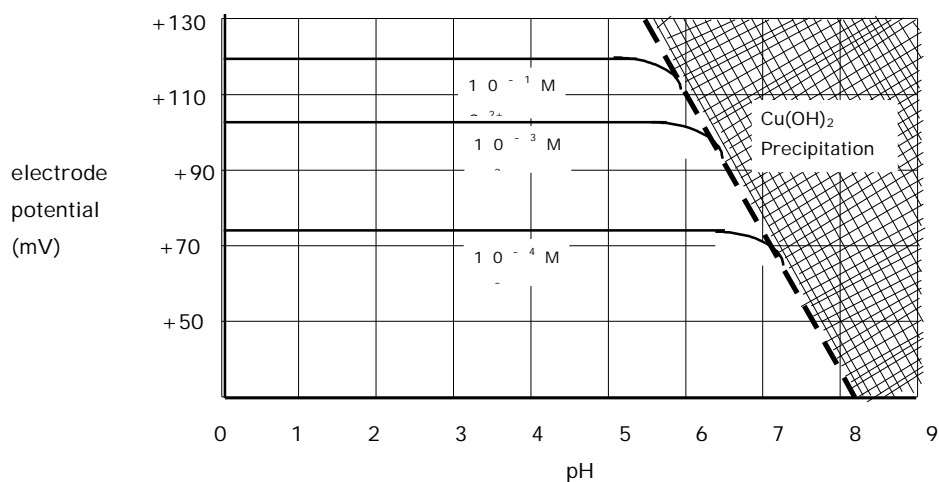
온도 ($^\circ\text{C}$)	S
0	27.10
10	28.10
20	29.08
25	29.58
30	30.07
40	31.07
50	32.06

전극은 $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 연속적으로 사용할 수 있고 연속측정이 아닐 경우에는 $80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 에서도 사용할 수 있다.

3. pH 효과

그림 2는 다양한 pH에서 전극이 용액의 cupric 이온과 어떻게 반응하는지를 보여준다. 높은 pH에서 free cupric 이온은 hydroxide 이온과 침전물을 형성하여 cupric 이온 농도가 감소된다. Cupric 이온이 hydroxide 이온의 방해작용 없이 측정될 수 있는 최대 pH는 그림1에서 왼쪽에 일직선으로 그려진 영역이다. 이 영역에서 cupric 이온은 hydroxide 이온과 결합하여 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 를 형성한다. Free cupric 이온의 농도만이 cupric 이온 전극으로 측정될 수 있기 때문에 오차가 발생한다.

그림 2. hydroxide 이온에 의한(pH에 따른) cupric 이온의 침전



4. 침전 및 착물형성

Sulfide, phosphate, hydroxide, 그리고 다른 이온은 cupric 이온과 불용성을 지닌 cupric salt를 형성하여 침전한다. 이러한 침전물은 cupric 이온의 농도, 침전된 이온의 농도, 그리고 시료의 pH에 의존한다.

Acetate, ammonia, amino acids, citrate, cyanide, 그리고 EDTA를 포함하는 여러 물질들은 cupric 이온과 착물을 형성한다. 전체 cupric 이온의 농도, 착물을 형성한 물질의 농도, 용액의 pH, 그리고 이온 세기(ionic strength)는 착물 형성에 많은 영향을 준다. 전극은 free cupric 이온에만 감응하기 때문에 착물 형성에 의해 free cupric ion의 농도가 감소하여 잘못된 결과를 얻게된다.

검출 한계

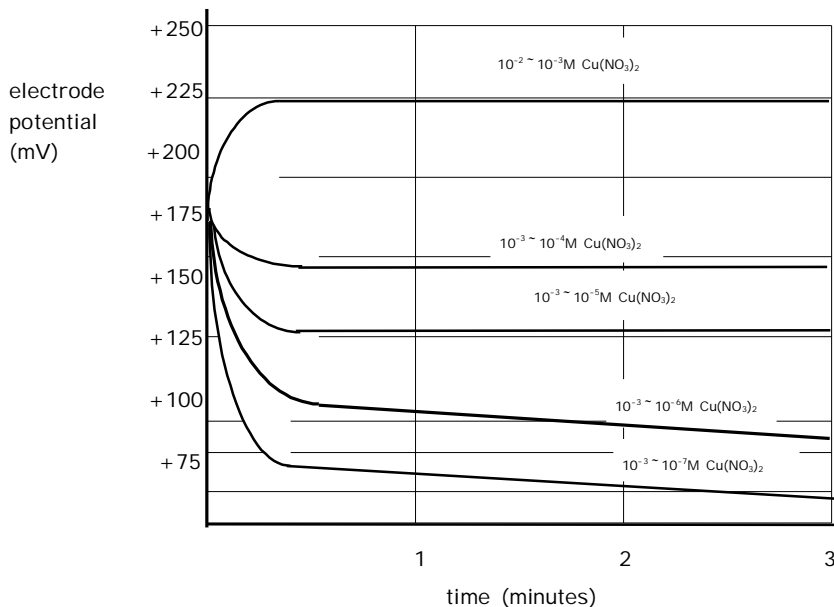
Free cupric ion을 포함하는 중성용액의 경우 1.0×10^{-8} (6×10^{-4} ppm)까지 측정할 수 있다. 그렇지만 1.0×10^{-5} M (0.6 ppm) 미만에서 측정할 경우에는 시료의 오염을 막기 위해서 특별한 주의가 필요하다.

전극의 감응

Cupric 이온의 농도 변화에 따라서 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 그려 27 mV/decade의 기울기의 일직선을 얻는다(그림 4 참고).

전극 전위의 안정성이 99%에 도달하는데 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은 1.0×10^{-5} M cupric ion 농도의 용액에서 1분 이내이지만 10^{-5} M 미만에서는 상당히 더 긴 시간이 소요된다(그림 3 참고).

그림 3. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도변화에 따른 전극의 감응



전극의 기울기 확인 (* 측정하는 동안에도 용액을 계속 교반한다)

; 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 2 ml를 넣어 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다(용액 A). Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
2. 피펫을 사용하여, 위의 용액(A)에 0.1M 혹은 1000 ppm cupric 표준용액 1 ml를 첨가한다. Meter의 읽는 값이 안정되면 그 값(mV)을 기록한다.
3. 피펫을 사용하여, 위에서 사용한 동일한 표준용액 10 ml를 위의 용액(A)에 첨가한다. Meter의 읽는 값이 안정되면 그 값(mV)을 기록한다.
4. 두 기록된 값의 차이를 결정한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 °C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 27 ± 2 mV의 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. 0.1M 혹은 1000 ppm 저장용 표준용액을 serial 희석 방법을 이용하여 10배로 변화하는 낮은 농도의 cupric 표준용액을 두 가지 준비한다(용액 A).
2. 150ml 비이커에 위에서 준비한 용액(A) 중 농도가 낮은 표준용액 100 ml 와 ISA 2 ml를 넣는다. 비이커를 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어주고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인한다.
3. Meter의 읽는 값이 안정되면 meter를 측정하는 표준용액의 농도에 맞추고 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
4. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
5. 150 ml 비이커에 농도가 높은 표준용액 100 ml와 ISA 2 ml를 넣어 자석교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어준 후 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
7. Meter를 측정한 표준용액의 농도에 맞추고 이 값을 memory하여 고정시킨다.

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

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

5. 측정 방법

Cupric 이온의 직접 측정(* 측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다)

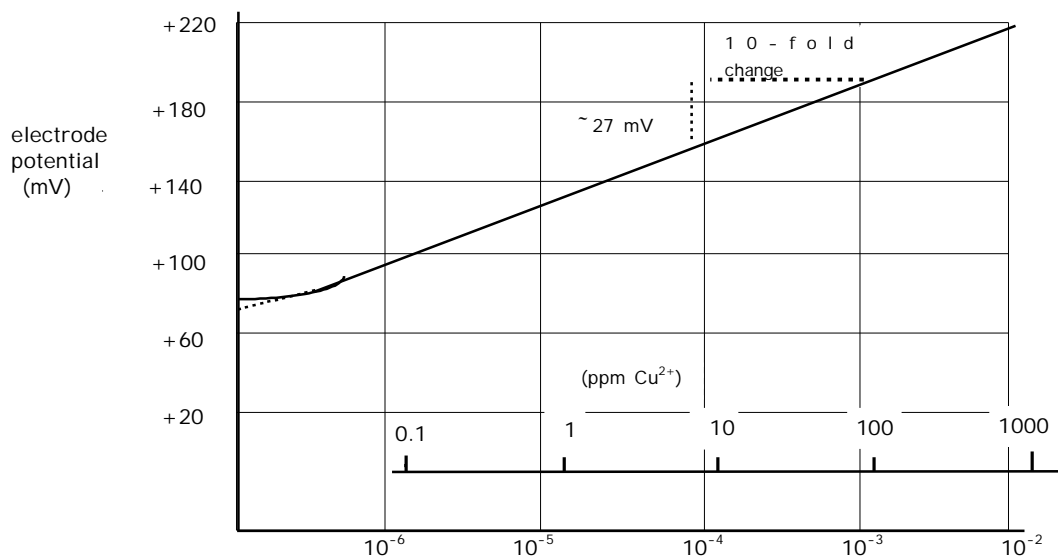
; 직접측정에는 pH/mV meter를 이용하는 경우와 Ion meter를 이용하는 경우 두 가지가 있다. 시료와 표준용액의 이온세기는 ISA를 첨가함으로써 같아진다. 시료와 표준용액의 온도는 같아야 한다.

1. pH/mV meter 이용

- 0.1M이나 1000 ppm의 표준용액을 serial 희석하여 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 혹은 1000, 100, 10 ppm 표준용액을 준비한다. 각 표준용액 100 ml에 ISA 2 ml를 첨가한다.
- 150 ml 비이커에 위에서 준비한 용액 중 가장 묽게 희석시킨 용액(10^{-4} M 혹은 10 ppm) 100 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다.
- Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정되면 그 값(mV)을 기록한다.
- 150 ml 비이커에 10^{-3} M 혹은 100 ppm 표준용액 100 ml를 넣고 교반기로 일정하게 저어준다.
- 전극을 증류수로 세척한 후 건조시켜 용액에 넣고 읽는 값이 안정되면 그 값(mV)을 기록한다.
- 150 ml 비이커에 10^{-2} M 혹은 1000 ppm 표준용액 100 ml를 넣고 교반기로 일정하게 저어준다.
- 전극을 증류수로 세척한 후 건조시켜 용액에 넣고 읽는 값이 안정되면 그 값(mV)을 기록한다.
- 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^{-5} M 이하로 보정곡선을 연장하여 그린다. 아래의 그림4는 일반적인 보정곡선이다.

pH/mV meter를 이용하여 측정 할 경우, 보정곡선을 semi-logarithmic 종이 위에 그린다. mV(세로 축)로 측정된 전극 전위를 표준 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따라서 곡선을 그린다. 곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형부분에서는 측정 point가 첨가된다. 비선형부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형부분에서는 직접 측정방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 측정방법을 이용한다.

그림 4. Cupric 전극의 보정곡선



molarity

- 150 ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 자석교반기로 일정하게 저어준다. 용액에 전극의 끝을 넣고 meter의 읽는 값이 안정되면 그 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 농도를 직접 구한다.
- 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 온도(실온)의 변화가 없다는 가정하에 중간농도의 표준용액에 전극의 끝부분을 넣는다. 읽는 값을 위의 단계 5와 ± 5 mV 이상 차이가 나거나 온도가 $\pm 5^\circ\text{C}$ 이상 변화할 경우 전극을 재보정한다.

2. Ion meter 이용

- 0.1 M 혹은 1000 ppm Sodium 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 cupric 표준용액을 두 가지 준비한다. 150 ml 비이커 두개를 준비하여 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 측정할 cupric 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정되면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
- 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다.
- 위(1)에서 준비한 두 표준용액 중 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
- Meter를 측정할 cupric 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정되면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 값을 memory하여 고정시킨다.
- 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 ISA 2 ml를 넣고 자석교반기로 저어준다.
- 세척하여 건조시킨 전극의 끝부분을 용액에 넣고 meter의 읽는 값이 안정될 때까지 기다린다. Meter display로부터 직접 농도를 구한다.
- 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 측정하는 시간동안 온도가 $\pm 5^\circ\text{C}$ 이상 변화한다면 전극을 재보정한다.

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

낮은 농도의 Cupric 측정 ; pH/mV meter 이용

이 방법은 cupric 농도가 10^{-5}M 이하의 용액에 적합하다. 만약 용액이 이온세기는 높으나 cupric ion 농도가 낮다면 같은 방법을 사용한다. 단, 시료와 비슷한 조성의 보정용액을 준비한다.

- 표준 ISA 20 ml를 증류수로 100 ml까지 희석한다. 희석시킨 ISA(1.0M NaNO_3)를 100 ml 시료에 1 ml씩 첨가한다. 이온세기가 $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 로 맞춰진다.

표 3. 낮은 농도의 cupric ion 측정에 대한 단계별 보정값

단계	피펫	첨가 부피(ml)	농도	
			M	ppm
1	A	0.1	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-3}
2	A	0.1	2.0×10^{-8}	2.0×10^{-3}
3	A	0.2	4.0×10^{-8}	4.0×10^{-3}
4	A	0.2	6.0×10^{-8}	6.0×10^{-3}
5	A	0.4	9.9×10^{-8}	1.0×10^{-2}
6	B	2.0	2.9×10^{-7}	2.9×10^{-2}
7	B	2.0	4.8×10^{-7}	4.8×10^{-2}

피펫 A = 1 ml graduated pipet

피펫 B = 2 ml pipet

용액 : 단계 2에서 준비한 것과 같이 증류수 100 ml와 ISA 1ml에 1×10^{-5} M 혹은 1 ppm 표준용액을 첨가한다.

- 0.1M 표준용액 1 ml를 100 ml로 희석하여 1.0×10^{-3} M 용액을 준비한다. 이 용액 1 ml를 희석하여 moles/liter로 측정하는 경우에 사용할 10^{-5} M 표준용액을 만들고 ppm으로 측정하는 경우에는 1000 ppm 1 ml를 1L로 희석하여 사용할 1 ppm 표준용액을 준비한다. 표준용액은 매일 새로 준비한다.
- 150 ml 비이커에 증류수 100 ml와 위(1)에서 준비한 낮은 농도의 ISA 1 ml를 넣는다. 자석 교반기로 일정하게 저어준다.
- 전극의 끝부분을 용액에 넣고 meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한다.
- 1.0×10^{-2} M 혹은 1000 ppm 표준용액을 첨가하여 용액을 준비한다. 표 3을 참고한다.
- Meter의 읽는 값이 안정된 후, 그 값을 각각 기록한다.
- 그림 4에서와 같이 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따른 전극 전위, mV(세로 축)를 semi-logarithmic graph 종이에 표시하여 그래프를 그린다.
- 전극을 세척하여 건조시킨다.
- 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 위(1)에서 준비한 ISA 1 ml를 넣고 자석교반기로 일정하게 저어주면서 전극의 끝부분을 용액에 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 전위를 기록한다. 낮은 농도의 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.
- 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로 준비한다. 위의 단계 3-7을 반복하여 매 2시간 보정곡선을 확인한다.

낮은 농도의 Cupric 측정 ; Ion meter 기용

- 표준 ISA 20 ml를 증류수로 100 ml까지 희석한다. 희석시킨 ISA(1.0M NaNO_3)는 100 ml 시료에 1 ml씩 첨가한다. 이온세기가 1.0×10^{-2} M로 맞춰진다.
- Cupric Ion의 측정(ion meter를 사용하여)에 사용되는 방법(위에 기록된 방법)에 주어진 7번째 단계까지 동일하게 실시한다.
- 150 ml 비이커에 증류수 100 ml와 위(1)에서 준비한 ISA 1 ml를 넣는다. 용액을 자석교반기로 일정하게 저어준다.
- 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕값을 고정시킨다.
- Cupric Ion의 (ion meter를 이용한 직접측정에 사용되는 방법(위에 기록된 방법)에 주어진 8-9 단계를 따른다.

적정

이 방법은 전체 cupric 이온 농도를 결정하는데 매우 정확하다. EDTA를 Titrant로 사용하여 종말점을 검출하는데 이 전극을 사용한다.

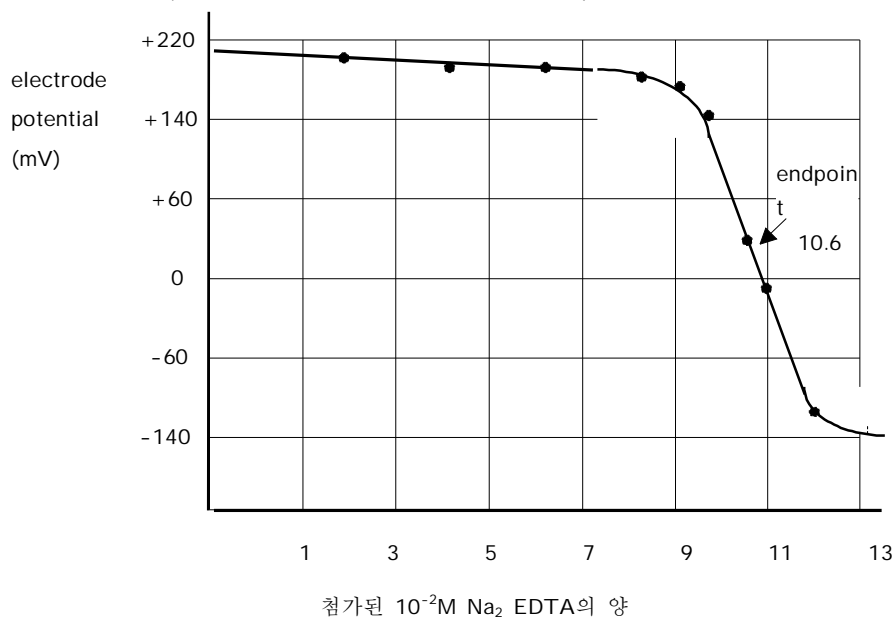
Cupric Ion | 적정

Cupric 이온 전극은 cupric ion을 포함하는 시료에 대해서 매우 정확히 종말점을 검출한다. 사용되는 titrant는 EDTA이다. EDTA는 cupric ion뿐만 아니라 다른 양이온과도 착물을 형성한다.

시료의 pH는 HNO₃를 첨가하여 pH를 낮게 맞추므로써 원하지 않는 이온 착물을 제거할 수 있다.

1. 앞의 준비 용액 란에 주어진 stock EDTA titrant를 준비한다. 예상되는 시료의 농도와 같도록 EDTA를 10-20배 희석한다. 종말점을 정확히 검출하기 위해서 시료의 농도는 적어도 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ cupric ion이어야 한다.
2. 위(1)에서 희석한 EDTA 용액을 50 ml 뷰렛에 채운다. 피펫을 사용하여 시료 100 ml를 150 ml 비이커에 넣고 자석교반기로 일정하게 저어준다. HNO₃를 첨가하여 시료의 pH를 낮게 맞춘다.

그림 5. 적정곡선(10^{-3}M CuCl₂를 10^{-2}M EDTA로 적정)



3. 뷰렛의 끝부분을 비이커의 수면 약간 위에 그리고 비이커의 중앙에서 약간 옆으로 위치시키고 전극의 끝부분을 비이커의 중앙과 유리면 사이의 용액에 놓는다.
4. EDTA를 0.5 ~ 1.0 ml씩 첨가한다. 전위가 좀 더 빠르게 변화하면 0.1 ~ 0.2 ml씩 첨가한다. 각각 첨가한 후 mV 전위를 기록한다. 종말점이 지난 후 연속해서 몇 ml를 첨가한다.
5. 그래프 용지에 첨가된 EDTA의 양(ml)에 따른 mV 전위의 변화를 기록하여 그래프를 그린다(그림 5 참고). 전위의 변화가 가장 큰 곳이 종말점이다.
6. 미지의 cupric 이온 농도는 다음 계산으로 구할 수 있다.

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

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

where, $M_{Cu^{+2}}$ = 미지의 cupric 이온 농도 (moles/liter)

V_t = 종말점까지 첨가된 EDTA의 부피

M_t = EDTA의 농도 (moles/liter)

= 미지 시료의 부피

6. 전극 이론

전극의 작동

pHoenix Cupric Ion Electrode는 epoxy 혹은 glass body에 부착되어 있는 copper sulfides와 다른 metal sulfides로 구성된다. Membrane이 cupric 이온을 포함하는 용액과 접촉할 때 membrane 사이에서 전위가 발생한다. 이 전극의 전위는 pH/mV meter 혹은 특별한 이온 meter를 이용하여 일정한 기준 전위에 대하여 측정된다. 측정된 전위에 해당하는 cupric 이온의 농도는 Nernst equation에 의해 설명된다.

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

where :

E = 측정된 전극 전위

E_0 = 기준 전위(상수)

S = 전극의 기울기 (~ 27mV/decade)

X = 용액에서 cupric 이온의 농도

활동도(X)는 용액 내에서 이온의 효과적인 농도를 나타낸다. 전체 cupric 이온 농도(C_t)는 착물화된 cupric 이온(C_b)과 free cupric 이온(C_f)을 포함한다. Cupric 이온 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 cupric 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

\sum = 용액내의 모든 이온의 합

감지되는 이온의 농도에서 이온세기가 일정하면서 높은 경우에 활동도 계수(γ)는 일정하고 활동도(X)는 농도에 비례한다.

여러 농도에서 이온 세기를 일정하면서 높은 값으로 유지하기 위해서 cupric 이온을 포함하는 모든 시료와 표준용액에 ionic strength adjuster(ISA)를 첨가한다. Cupric 전극에 대해 적합한 ISA는 sodium nitrate, NaNO_3 이다. 이 용액 이외에 다른용액은 용액에 포함되는 이온이 cyanide 이온에 대한 전극의 감응을 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 생긴다. 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 투명해야 한다. 만약 양전하와 음전하가 시료로 이동되는 속도가 같다면 접촉전위는 고려하지 않아도 된다.

강 산성($\text{pH} = 0-2$)이거나 강염기($\text{pH} = 12-14$)는 측정하는데 특히 어려움이 따른다. 시료에서 수소와 수산화(hydroxide) 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. 문제해결 방법

발생문제에 따른 문제해결 방법

발생 문제	요 인	문제해결방법
Meter에 표시되는 값이 영역을 벗어남	meter의 결함	meter 설명서를 참고하여 확인
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 filling solution으로 채워지지 않음	기준전극에 filling solution을 다시 채운다.
	보정한 후 오랜시간 후 측정함	보정한 후 바로 시료를 측정한다.
Drift (meter에 표시되는 값이 한 방향으로 계속 변함)	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	membrane이 오염되었거나 부식됨	membrane을 닦는다.
	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.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	표준용액을 ISA로써 사용함	ISA를 사용한다.
Meter에 표시되는 값이 안 정하지 않음(값이 계속 변 함)	meter의 결함	meter 설명서를 참고하여 확인
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	기준전극을 잘못 사용함	칼로멜 혹은 Ag/AgCl(유리원료나 섬유 형태) 기준 전극을 사용하지 않는다.
	정전기	세제로 플라스틱 meter를 닦는다.
	기준전극의 junction 부분이 막힘	junction을 깨끗이 한다.
	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.
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 따 라 농도가 증가하는지를 확인한 다
	잘못된 표시	mV 값이 정확히 표시되어 있는지를 확인한다.
	표준용액이 맞지 않음	표준용액을 다시 준비한다.
	잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. $1 \times 10^{-3} M = 63.5 \text{ ppm } Cu^{+2}$
	시료내에 착물을 형성하는 물질이 포함되어 있다.	적정을 이용하거나 decomplexing 과정을 이용한다.

8. Cupric 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : $10^{-1} M \sim 10^{-8} M Cu^{+2}$
(6354 ~ 6.4×10^{-4} ppm)

pH 범위 : 2 ~ 12 (그림 5 참고)

온도 범위 : 0 ~ 80 °C
(단적으로 사용할 경우 80 ~ 100 °C 가능)

저항 : < 1 MΩ

방해물질 : ferric 이온의 방해작용은 cupric 이온의 농도에 의존한다. 그리고 시료내에 mercury
와 silver가 포함되어 있지 않아야 한다.

크기 : 길이 - 110 mm

지름 - 12 mm

케이블 길이 : 1 m

보관 : protective cap을 끼워 공기 중에 보관한다.

◆ 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.