

# Perchlorate 전극 설명서

# 목 차

<b>Introduction</b>	
기본 장치 .....	2
준비 용액 .....	2
전극의 준비과정 및 보관방법	
전극의 준비 .....	3
전극의 보관방법 .....	3
측정시 유의사항	
측정시 유의사항 .....	3
시료의 조건 .....	3
측정 단위 .....	4
전극의 특성	
재현성 .....	4
전극의 작동에 영향을 주는 요소 .....	4
방해물질 .....	4
온도의 영향 .....	5
전극의 감응 .....	5
검출한계 .....	6
pH 효과 .....	6
전극의 기울기 확인 .....	6
pH/mV meter 이용 .....	6
Ion meter 이용 .....	6
측정방법	
Perchlorate의 직접 측정 .....	7
pH/mV meter 이용 .....	7
Ion meter 이용 .....	8
pH/mV meter를 이용한 낮은 농도의 perchlorate 측정 .....	9
Ion meter를 이용한 낮은 농도의 perchlorate 측정 .....	10
전극 이론	
전극의 작동 .....	10
문제해결방법	
기본 요소 .....	11
발생문제에 따른 문제 해결 방법 .....	12
<b>Perchlorate</b> 전극의 기본적인 특성 .....	13
구매에 필요한 자료 .....	13

# 1. Introduction

pHoenix Perchlorate Ion Electrode는 수용액에서 perchlorate 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 Perchlorate Ion Electrode, Cat. No. PER1501 (기준 전극 필요),  
pHoenix Perchlorate Combination Ion Glass Electrode, Cat. No. PER1502, 혹은  
Perchlorate Ion Combination Epoxy Electrode, Cat. No. PER1503.
5. pHoenix Double Junction Reference Electrode, Cat. No. 5731429 (PER1501을 사용할  
우). pHoenix Reference Filling Solution, Cat. No. R001011(내부 junction)과 pHoenix  
Reference Filling Solution, Cat. No. R001044(외부 junction)를 이용.

## 준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. **pHoenix Ionic Strength Adjustor(ISA), 2M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cat. No. PERIS01.**  
이 용액은 ionic strength를 일정하게 유지시켜 준다.  
제조 방법 : 1 L volumetric flask에 증류수를 반정도 채우고 ammonium sulfate, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
264 g을 넣어 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수를 플라스크의 표시부분  
까지 채워 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다.  
표준용액이나 시료 100 ml에 ISA를 2 ml씩 첨가하여 약 0.12M로 ionic strength를 맞춘다.
3. **pHoenix Electrode Filling Solution, 0.1M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.01M KCl, Cat. No. R001045**  
(PER1503 epoxy combination electrode를 사용할 경우).  
**pHoenix Reference Filling Solution, 0.1M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cat. No. R001044** (5731429 double  
junction electrode 혹은 PER1502 glass combination electrode를 사용할 경우)
4. **pHoenix Perchlorate Standard, 0.1M NaClO<sub>4</sub>, Cat. No. PERAS01.**  
제조 방법 : 600 ml 비이커에 0.5M sodium hydroxide 200 ml를 넣고 보정된 pH 전극을 사용  
하여 60% perchloric acid로 pH 7.00을 맞춘다. 이 용액을 1L volumetric flask에  
옮기고 증류수로 1L까지 희석시킨다.  
주의 : Perchloric acid는 강한 산화제이므로 산화될 수 있는 물질과 접촉하였을 때 격렬한  
반응이 일어나기 때문에 다루는데 있어서 특별한 주의가 필요하다.

## **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 준비과정 및 보관방법

### 전극 준비

전극의 끝부분이나 기준전극의 filling hole 부분을 덮고있는 고무를 뺀다. Filling solution으로 combination electrode나 기준전극을 fill hole 바로 아랫부분까지 채운다. 만약 막힌 전극을 사용할 경우 이 과정은 생략한다. Perchlorate membrane에 맞힌 공기방울을 제거하기 위해서 진료소에서 온도계를 사용할 때와 같은 방법으로 전극을 위아래로 천천히 흔들어준다. 전극을 처음 사용할 경우나 오랜 보관 후에 사용할 경우에는 사용하기 바로 전에 perchlorate membrane을 perchlorate 표준용액에 30분 동안 담가둔다.

전극을 meter에 전극을 연결한다.

### 전극의 보관방법

Perchlorate 전극을 짧은 시간동안 보관할 경우  $1.0 \times 10^{-2} M$  perchlorate 용액에 보관한다. 더 오랜기간 동안(2주 이상) 전극을 보관할 경우에 perchlorate membrane을 세척하여 건조시키고 전극의 끝부분에 끼워져 있던 protective cap을 끝부분에 끼운다. Filling solution을 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 외부 chamber)에서 filling solution을 빼고 filling hole을 덮고 있던 고무밴드를 다시 삽입한다.

## 3. 측정시 유의사항

### 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정이 가능하다. 1 °C 온도 차소 인해 2%의 오차가 발생한다.
2. Sensing membrane은 보통 물을 빨아들이는 관에 영향을 받기 쉽고 우뚝빛으로 나타난다. 그러나 이러한 현상은 측정하는데 있어서 영향을 주지 않는다.
3. 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.
5. 전극을 표준용액이나 시료에 넣었을 때 membrane에 공기방울이 있는지를 확인한다. 공기방울이 있을 경우 전극을 다시 용액에 넣어 제거한다.
6. Membrane에 침전물이 존재할 때 전극의 감응이 느리다. 이러한 경우에 membrane을 깨끗하게 하기 위해서 증류수에 약 5분 동안 전극을 넣어두었다가 세척하여 표준용액에 약 5분동안 전극을 담가둔다.
7. 측정하기 전에 방해물질을 제거한다. 이 제거 방법은 방해물질 란을 확인한다.

## 시료의 조건

모든 시료는 유기용매를 포함하지 않는 수용액이어야 한다. 유기물질은 liquid ion exchange medium에 용해되거나 추출될 수 있다.

표준용액과 시료의 온도는 40 °C이하의 같은 온도에서 측정해야 한다. 표준용액과 시료의 온도에서 1 °C차이로 인해 2%의 오차가 발생된다.

만약 방해물질이 존재할 경우 방해물질 란에 설명된 방법을 이용하여 제거한다.

Perchlorate 이온 전극의 pH 범위는 2.5 ~ 11이다. 시료의 pH가 이 범위를 벗어난다면 산이나 염기를 이용하여 맞춘다.

## 측정단위

Perchlorate 농도는 ppm as sodium perchlorate, ppm as perchlorate, moles/liter(M), 혹은 다른 농도 단위로 측정된다.

표 1. 농도 단위 변환 factors

ppm NaClO <sub>4</sub>	ppm ClO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	moles/liter(M)
1225.0	995.0	1.0x10 <sup>-2</sup>
122.5	99.5	1.0x10 <sup>-3</sup>
12.2	10.0	1.0x10 <sup>-4</sup>

## 4. 전극의 특성

### 재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극측정을 j 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

아래에 기록된 음이온이 높은 농도로 존재할 경우 전극의 작동을 방해하여 제대로 작동하지 않거나 측정오차의 원인이 된다. 표2는 3가지 농도의 perchlorate에서 10%오차를 발생시키는 음이온의 농도를 나타낸다.

표 2. 10% 오차가 발생하는 음이온 농도 (이온세기는 0.12M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이다.

방해물질 (moles/liter)	10 <sup>-2</sup> M	10 <sup>-3</sup> M	10 <sup>-4</sup> M ClO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	5.0x10 <sup>-1</sup>	5.0x10 <sup>-2</sup>	5.0x10 <sup>-3</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	1.0x10 <sup>-1</sup>	1.0x10 <sup>-2</sup>	1.0x10 <sup>-3</sup>
Br <sup>-1</sup>	4.0x10 <sup>-1</sup>	4.0x10 <sup>-2</sup>	4.0x10 <sup>-3</sup>
CN <sup>-1</sup>	4.0x10 <sup>-1</sup>	4.0x10 <sup>-2</sup>	4.0x10 <sup>-3</sup>
ClO <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	2.0x10 <sup>-1</sup>	2.0x10 <sup>-2</sup>	2.0x10 <sup>-3</sup>
I <sup>-1</sup>	2.0x10 <sup>-2</sup>	2.0x10 <sup>-1</sup>	2.0x10 <sup>-4</sup>

방해물질 ( ppm )	100 ppm	10 ppm	1 ppm
NO <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	3.1x10 <sup>3</sup>	3.1x10 <sup>2</sup>	3.1x10 <sup>1</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	2.3x10 <sup>3</sup>	2.3x10 <sup>2</sup>	2.3x10 <sup>1</sup>
Br <sup>-1</sup>	3.2x10 <sup>3</sup>	3.2x10 <sup>2</sup>	3.2x10 <sup>1</sup>
CN <sup>-1</sup>	1.0x10 <sup>3</sup>	1.0x10 <sup>2</sup>	1.2x10 <sup>1</sup>
ClO <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	1.7x10 <sup>3</sup>	1.7x10 <sup>2</sup>	1.7x10 <sup>1</sup>
I <sup>-1</sup>	2.5x10 <sup>2</sup>	2.5x10 <sup>1</sup>	2.5

Bromide, iodide 그리고 cyanide와 같은 방해물질은 시료 100 ml에 silver sulfate 0.5 g을 첨가하여 침전시켜 제거한다. Nitrate는 시료 100 ml에 sulfamic acid 0.3 g을 첨가하여 제거할 수 있다.

위의 방해물질 제거방법은 표준용액뿐만 아니라 시료에서도 이용한다.

만약 제거할 수 없을 정도로 높은 농도의 방해물질에 전극이 노출되었다면 전극의 읽는 값이 한 쪽 방향으로 계속 이동하고 감응이 느려진다. 이러한 경우에 전극을 증류수에 30분 동안 담가둔 후 30분 동안 perchlorate 표준용액에 담가둔다.

## 2. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는  $\pm 1^\circ\text{C}$  내에 있어야 한다.  $10^{-3}\text{M}$ 에서  $1^\circ\text{C}$  온도차이로 인해서 2% 오차가 발생된다. 전극은 용해도 평형에 영향을 받으므로 기준 전극의 전위 값은 온도에 따라 천천히 변한다. 전극의 기울기는 Nernst equation에서 factor "S"로 나타내고 이 값은 온도에 따라서 변화한다. 표3은 온도의 변화에 따른 이론적인 기울기 값이다.

표 3. 온도에 따른 전극의 기울기 값

온도 (°C)	S
0	54.20
10	56.18
20	58.18
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

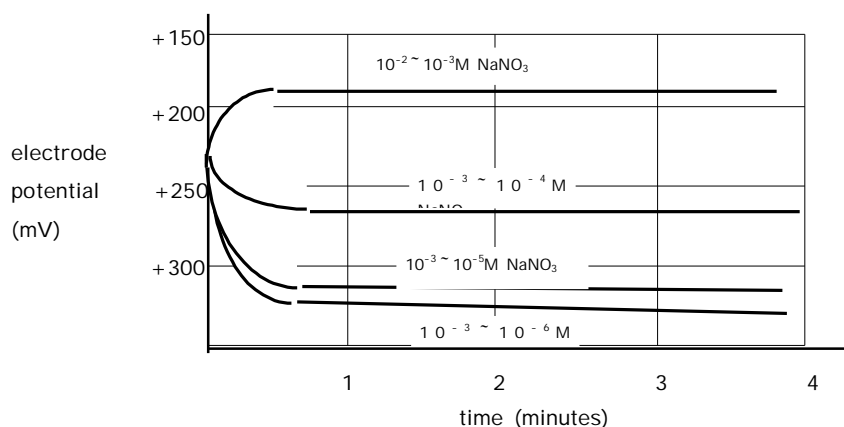
온도의 평형이 이루어졌다면 Perchlorate Ion Electrode는  $0^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 사용할 수 있다. 그러나 실온이 아닌 다른 온도에서 측정할 경우 평형에 도달하는데 1시간 정도가 소요된다.

## 전극의 감응

Perchlorate 농도의 변화에 따라서 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 그려 56 mV/decade의 기울기의 일직선을 얻는다(그림2 참고).

전극 전위의 안정성이 99%에 도달하는데 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은 높은 농도의 용액에서 1분 이내이지만 검출한계 부근에서는 몇 분이 소요된다(그림1 참고).

그림 2. NaClO<sub>4</sub> 농도에 따른 전극의 감응 시간



### 검출 한계

순수한 sodium perchlorate solution은 1M 이상에서 검출한계를 보인다. 만약 다른 이온이 존재할 경우, 검출한계는 10<sup>-1</sup>M 이상이다. 그러나 이러한 농도가 높을 경우의 검출한계는 두 가지 요인에 의해 영향을 받는다. 기준전극에서 발생하는 liquid junction potential(액체접촉전위)과 salt extraction(염의 추출) 효과이다. 어떠한 salt(염)는 농도가 높을 경우 전극의 membrane에 추출된다. 이러한 현상으로 인해서 이론적인 방법으로부터 편차가 발생되므로 1M과 10<sup>-1</sup>M 사이로 시료를 희석하거나 4 또는 5 중간 point에서 전극을 보정한다.

낮은 농도의 검출한계는 전극의 감지 부분에서 사용되는 ion exchanger(이온 교환기)의 낮은 용해도에 의해 영향을 받는다. 그림 1은 낮은 농도에서 perchlorate의 이론적인 감응과 실제 감응을 비교하여 보여준다. 10<sup>-5</sup>M ClO<sub>4</sub><sup>-1</sup> (1.0 ppm as ClO<sub>4</sub><sup>-1</sup>) 이하의 perchlorate 측정은 낮은 농도의 실험방법을 사용하여야 한다.

### pH 효과

Perchlorate 전극의 작동 범위는 pH 2.5-11이다.

### 전극의 수명

Perchlorate 전극은 보통 실험실에서 사용할 경우 6달 정도 사용할 수 있으나 사용에 따라 작동 수명이 단축될 수도 있다. 전극의 감응 시간이 증가하거나 보정곡선의 기울기가 감소할 경우엔 전극을 교체해야 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 플라스틱 비이커에 증류수 100 ml와 ISA 2 ml를 넣는다. 교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다(용액 A). Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝을 용액에 넣는다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
2. 피펫을 사용하여 0.1 M이나 1000 ppm perchlorate 표준용액 1 ml를 앞에서 준비한 용액 (A)에 첨가한다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 mV로 기록한다.

3. 피펫을 사용하여 위에서 사용된 동일한 perchlorate 표준용액 10 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 넣고 읽는 값이 안정해지면, 그 값을 기록한다.
4. 위에서 기록된 두 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 °C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 56 ± 2 mV의 차이가 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 perchlorate 표준용액으로 serial 희석 방법을 이용하여 농도가 10 배로 변화하는 표준용액을 준비한다.
2. 위(1)에서 준비한 용액 중 농도가 낮은 표준용액 100 ml와 ISA 2 ml를 150ml 플라스틱 비이커에 넣는다. 용액을 교반기로 일정하게 저어주고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다). 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.
5. 또 다른 150 ml 비이커에 위(1)에서 준비한 용액 중 농도가 높은 표준용액 100 ml와 ISA 2 ml를 넣는다. 교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어준 후 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
6. Meter를 측정할 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 영역을 벗어난다면 문제 해결방법을 참고한다.

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

## 4. 측정 방법

### Perchlorate 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 perchlorate 용액에 대해서 ISA를 맞춤으로써 같아진다. 시료와 표준용액의 온도는 같아야한다.

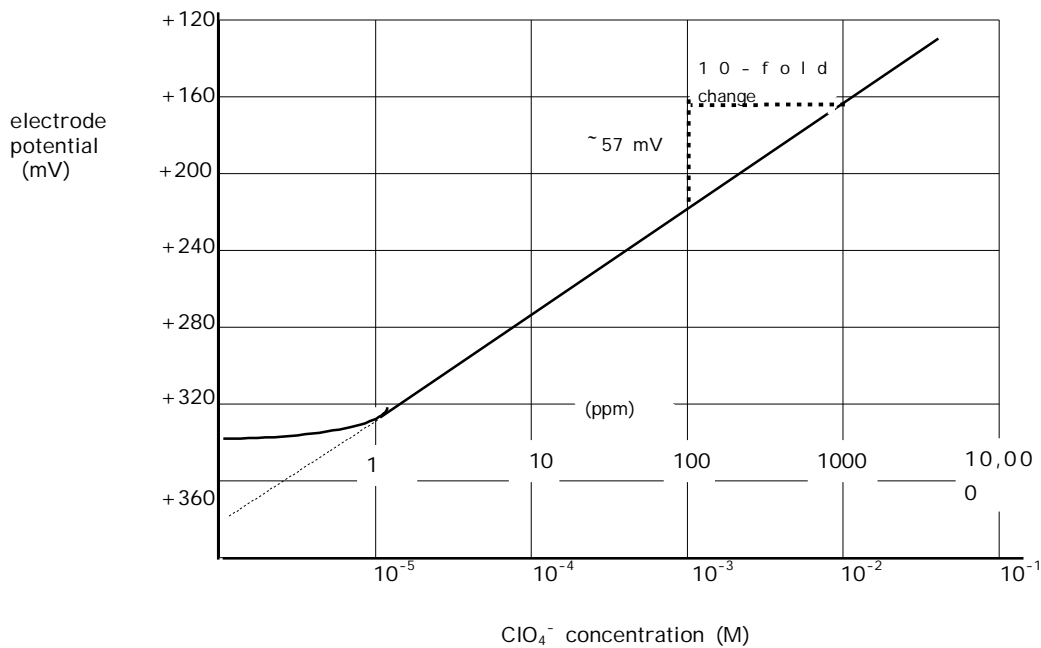
#### 1. pH/mV meter 이용

1. 0.1M이나 1000 ppm 저장용 표준용액을 serial 희석하여  $10^{-2}$  M,  $10^{-3}$  M,  $10^{-4}$ M, 혹은 1000, 100, 10 ppm 표준용액을 준비한다. 표준용액 100 ml에 ISA 2 ml씩 첨가한다. 시료가 0.1M 이상의 이온세기를 가진다면 시료와 비슷한 조성의 표준용액을 준비한다.
2. 위(1)에서 희석시킨 용액 중 가장 묽은 용액( $10^{-4}$ M 혹은 10 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).
3. 중간 농도의 용액( $10^{-3}$ M 혹은 100 ppm)을 교반기로 일정하게 저어준다. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다.



4. 농도가 가장 큰 용액( $10^{-2}$  M 혹은 1000 ppm)을 교반기로 일정하게 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다.
5. 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태)의 변화 따른 mV(세로 축)로 표시하여 그래프를 그린다. 아래의 그림 2는 일반적인 보정곡선이다. 보정곡선은  $1.0 \times 10^{-5}$  M ( $1.0$  ppm  $\text{ClO}_4^-$ ) 이하는 곡선을 연장하여 그린다.  
곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 얻는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정을 한다. 선형부분에서는 직접 측정 방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 측정방법을 이용한다.
6. 150 ml 플라스틱 비이커에 시료 100 ml와 ISA 2 ml를 넣는다. 용액을 교반기로 일정하게 저어준다. 전극을 증류수로 세척한 후 건조시켜 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 시료의 농도를 직접 구한다.

그림 1. Perchlorate 전극의 보정곡선



7. 전극을 2시간 마다 다시 보정해야 한다. 온도(실온)의 변화가 없다는 가정 하에 중간 농도의 표준용액에 전극의 끝부분을 넣는다. 읽는 값이 안정되면 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. 0.1M이나 1000 ppm perchlorate 표준용액을 희석하여 시료의 예상 농도와 비슷한 perchlorate 표준용액을 2가지 준비한다. 150 ml 플라스틱 비이커 두개를 준비하여 준비한 표준용액 100 ml를 각각 넣고 ISA 2 ml를 각각에 첨가한다.

2. 위에서 준비한 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인한다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다). 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
3. Meter를 측정할 perchlorate 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정해지면 meter 제조 회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
4. 전극의 끝부분을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
5. 위(1)에서 준비한 용액 중 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
6. Meter를 측정할 perchlorate 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정화되면 meter 제조 회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
7. 낮은 농도의 측정에서 증류수 100 ml와 ISA 2 ml를 포함하는 용액에 증류수로 세척하여 건조시킨 전극을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정화되면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
8. 150 ml 플라스틱 비이커에 시료 100 ml와 ISA 2 ml를 첨가하여 자석교반기로 저어준다.
9. 전극의 끝부분을 용액에 넣고 meter의 읽는 값이 안정해질 때까지 기다린다. Meter display로부터 농도를 직접 읽는다.
10. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 온도(실온)의 변화가 없다는 가정 하에 첫 번째 표준용액에 전극을 넣는다. Meter의 읽은 값이 안정되면 위의 단계 3에서 기록된 값과 비교한다. 두 값이 0.5 mV 이상 차이가 나거나 온도가 실온이 아닐 경우 위의 2-6 단계를 반복하여 실행한다. 새로운 보정곡선을 매일 준비한다.

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

### 낮은 농도의 perchlorate 측정 ; pH/mV meter 이용

이 방법은 ionic strength가  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 이하인 용액에 적합하다. 만약 용액이 이온세기는 높고 perchlorate 농도가 낮은 경우에서 같은 방법을 이용한다. 단, 시료와 비슷한 조성의 보정용액을 준비하여 사용한다.

1. 표준 ISA 20 ml를 증류수로 100 ml까지 희석시킨다. 이 낮은 농도의 ISA [ $0.4\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ]를 시료 100 ml에 1 ml씩 첨가한다. 이로써 ionic strength는  $4.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 로 맞춰진다.
2. moles/liter로 측정하는 경우에 사용할 0.1M 표준용액 1 ml를 100 ml로 희석하여  $1.0 \times 10^{-3} \text{M ClO}_4^-$  용액을 준비한다. 그리고 1000 ppm 표준용액 1 ml를 100 ml로 희석하여 10 ppm  $\text{ClO}_4^-$  표준용액을 준비한다. 표준용액은 매일 새로 준비해야 한다.
3. 100 ml volumetric flask에 낮은 농도의 ISA 1 ml를 넣고 증류수로 표시부분까지 채운다. 이 용액을 150 ml 플라스틱 비이커에 옮기고 교반기로 일정하게 저어준다.
4. 전극의 끝부분을 용액에 넣고 meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한다.
5. 아래의 표4를 참고하여 표준용액을 준비한다.
6. Meter의 읽는 값이 안정해진 후 그 값을 각각 기록한다.
7. 그림 2에서와 같이 농도(가로 축-로그형태)에 대한 전극전위, mV(세로 축)의 변화를 semi-logarithmic graph 종이에 표시하여 그래프를 그린다.
8. 전극을 세척하여 건조시킨다.

9. 150 mL 플라스틱 비이커에 시료 100 mL와 낮은 농도의 ISA 1 mL 넣어 용액을 교반기로 일정하게 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록하여 낮은 농도의 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.
10. 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로 준비한다. 단계 2-7을 반복하여 매 2시간마다 보정곡선을 확인한다.

표 4. 낮은 농도의 측정에 대한 단계별 보정값

단계	피펫	첨가 부피(ml)	농도 M(BF <sub>4</sub> <sup>-1</sup> )	ppm(BF <sub>4</sub> <sup>-1</sup> )
1	A	0.1	1.0x10 <sup>-6</sup>	1.0x10 <sup>-2</sup>
2	A	0.1	2.0x10 <sup>-6</sup>	2.0x10 <sup>-2</sup>
3	A	0.2	4.0x10 <sup>-6</sup>	4.0x10 <sup>-2</sup>
4	A	0.2	6.0x10 <sup>-6</sup>	6.0x10 <sup>-2</sup>
5	A	0.4	9.9x10 <sup>-6</sup>	1.0x10 <sup>-1</sup>
6	B	2.0	2.9x10 <sup>-5</sup>	2.9x10 <sup>-1</sup>
7	B	2.0	4.8x10 <sup>-5</sup>	4.8x10 <sup>-6</sup>

피펫 A = 1 mL graduated pipet

피펫 B = 2 mL pipet

용액 : 위의 단계 3에서 준비된 ISA 100 mL에 1.0x10<sup>-3</sup>M 혹은 100 ppm 표준용액을 각각 첨가한다.

### 낮은 농도의 perchlorate 측정 ; ion meter 사용

Ion meter와 blank method을 이용하여 보통 perchlorate 측정에 대해서 주어진 방법을 따른다.

## 6. 전극 이론

### 전극의 작동

pHoenix Perchlorate Ion Electrode는 perchlorate exchanger를 포함하는 겔 형태의 친유기체 막(membrane)과 liquid internal filling solution을 포함하는 전극의 몸체로 구성된다. Membrane이 free perchlorate를 포함하는 용액과 접촉할 때 membrane에서 전위가 발생한다. 이 전극의 전위는 pH/mV meter 혹은 특별한 이온 meter를 이용하여 일정한 기준 전위에 대하여 측정된다. 측정된 전위에 해당하는 perchlorate 이온의 농도는 Nernst equation에 의해 설명된다.

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

where :

E = 측정된 전극 전위

E<sub>0</sub> = 기준 전위(상수)

S = 전극의 기울기 (-56mV/decade)

X = 용액내의 perchlorate 이온 농도

활동도(X)는 용액 내에서 이온의 효과적인 농도를 나타낸다. 전체 perchlorate 이온 농도(C<sub>t</sub>)는 착물화된 perchlorate 이온(C<sub>b</sub>)과 free perchlorate 이온(C<sub>f</sub>)을 포함한다. Perchlorate 전극은 단지 free ion에 해당되기 때문에 free ion의 농도는 다음과 같다.

$$C_f = C_t - C_b$$

활동도는 활동도 계수( $\gamma$ )에 의해 free ion 농도( $C_f$ )와 연관된다.

$$X = \gamma C_f$$

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

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

활동도 계수( $\gamma$ )는 일정하고 활동도(X)는 농도에 비례한다.

이온 세기를 일정하면서 높은 값으로 유지하기 위해서 시료와 표준용액에 ISA를 첨가한다. Perchlorate에 대해 적합한 ISA는  $(NH_4)_2SO_4$ 이다. 이 용액 이외에 다른 용액은 용액에 포함되는 이온이 perchlorate 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 생긴다. 기준전극이 표준용액에서 뿐만 아니라 시료용액에 있을 때 같게 나타나거나 액체 접촉 전위로 인해 변화되는 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 solution 투명해야한다. 만약 양전하와 음전하가 시료로 이동되는 속도가 같다면 접촉전위는 고려하지 않아도 된다.

강산(pH=0-2)과 강염기(pH=12-14) 용액을 측정하는데 문제가 따른다. 시료의 수소이온과 수산화 이온(hydroxide ion)의 높은 이동도로 인하여 salt의 농도에 따른 접촉전위의 영향을 제거하기가 불가능하다. 이러한 경우에는 시료와 같은 pH 영역에서 전극을 보정하거나 이온측정에 알려진 increment method를 사용한다.

## 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 구성 요소이다. 설명서에 있는 방법으로 확인한다.

## 2. Plastic-ware (비이커, 피펫등)

정확한 측정을 하기 위해서는 plastic-ware가 항상 깨끗해야 한다. Plastic-ware는 순한 세척제로 깨끗이 닦아 증류수로 세척하여 완전히 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 perchlorate 이온 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 ISA를 사용하여 용액의 pH와 이온세기를 맞춘다.
  - 올바르게 정확하게 측정한다.
  - 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. ISA의 오염, 표준용액 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 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 기울기 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
	전극의 결함	전극의 작동 란을 확인한다.
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 filling solution으로 채워져 있지 않음	Reference filling solution을 다시 채운다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극이 용액에 담겨 있지 않음	용액에 전극을 넣는다.
Meter에 표시되는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	meter의 결함	meter 설명서를 참고하여 확인
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극의 결함	전극을 교체한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	Perchlorate 표준용액에 전극을 넣어둔다.
	외부 filling solution의 양이 너무 적다.	filling solution을 전극의 fill hole 바로 아래부분까지 채운다.
	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.
	적합하지 않은 internal filling solution	추천된 filling solution을 사용한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	전극을 perchlorate 표준용액에 넣어둔다.

발생 문제	요 인	문제해결방법
기울기가 낮거나 얻어지지 않음	표준용액이 오염되었거나 잘못 만들어짐	새로운 표준용액을 준비한다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	표준용액을 ISA로 사용함	ISA를 사용한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	전극을 perchlorate 표준용액에 담가둔다.
	전극의 결함	전극의 작동 란을 확인한다.
	membrane에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방 울을 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. $1 \times 10^{-3} \text{M} = 122.5 \text{ ppm as NaClO}_4 = 99.5 \text{ ppm as ClO}_4^-$
	측정된 시료가 다음 측정할 시 료에 들어감.	시료를 측정할 때마다 전극을 깨끗 이 세척하여 사용한다.

## 8. Perchlorate 전극의 기본적인 특성

농도 범위 :  $1\text{M} \sim 7 \times 10^{-6} \text{ M}$   
(  $1.0 \times 10^5 \sim 0.7 \text{ ppm as ClO}_4^-$  )

pH 범위 : 2.5 ~ 11

온도 범위 : 0 ~ 40 °C

저항 : 100 MΩ

재현성 : j 2%

크기 : 길이 - 110 mm

지름 - 12 mm

케이블 길이 : 1 m

보관 : 짧은기간 동안은 perchlorate 용액에 보관한다.

오랜기간 동안은 protective cap을 끼워 보관한다.

전극의 수명 : 일반적인 조건에서 6달 정도

## 9. 구매에 필요한 자료

<u>P/N</u>	<u>설명</u>
PER1501	Perchlorate Electrode, mono(reference electrode necessary), PVC body
PER1512	Perchlorate Electrode, combination, glass body
PER1503	Perchlorate Electrode, combination, epoxy body
5731429	Reference Electrode, double junction, sleeve, epoxy body, for use with the PER1501
PERAS01	Perchlorate Standard, 0.1M NaClO <sub>4</sub>
PERAS02	Perchlorate Standard, 1000 ppm ClO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>
PERIS01	Perchlorate ISA (Ionic Strength Adjuster), 2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
R001011	5731429 Reference Electrode Inner Filling Solution 4M KCl (with Ag <sup>+</sup> )
R001044	5731429 Reference electrode Outer Filling Solution & PER1502 Glass Combination Electrode Filling Solution, 0.1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
R001045	PER1503 Epoxy Combination Electrode Filling Solution, 0.1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.01M KCl (with Ag <sup>+</sup> )

### ◆ 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.