

Nitrogen Oxide

전극 설명서

목 차

Introduction	
기본 장치	2
준비 용액	2
전극의 조립방법 및 보관방법	
전극 조립	3
Membrane(막)의 확인	3
Membrane(막)의 교체방법	3
전극의 보관방법	3
측정에 필요한 사항	
측정시 유의사항.....	3
시료의 보관	4
시료의 조건	4
측정 단위	4
전극의 특성	
재현성	5
전극의 작동에 영향을 주는 요소	5
방해물질	5
온도의 영향	6
용해물질의 영향	6
전극의 감응	6
전극의 기울기 확인	7
pH/mV meter 이용	7
Ion meter 이용	7
측정방법	
직접 측정	8
Nitrite의 직접 측정	8
pH/mV meter 이용	8
Ion meter 이용	9
pH/mV meter를 이용한 낮은 농도의 nitrite 측정	10
Ion meter를 이용한 낮은 농도의 nitrite 측정	11
적정을 이용한 농도 결정	11
전극 이론	
전극의 작동	12
Nitrogen Oxide의 화학적인 성질	12
문제해결방법	
기본 요소	13
전극 내부 몸체의 확인	14
발생문제에 따른 문제 해결 방법	15
Nitrogen Oxide 전극의 기본적인 특성	16
구매에 필요한 자료	17

1. Introduction

Phoenix Nitrogen oxide 전극은 수용액에서 nitrite와 nitrate(nitrite로 전환 후)를 측정하는데 있어서 빠르고 간단하며, 또한 정확하고 경제적이기 때문에 많이 이용되고 있다.

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 Nitrogen Oxide 전극, Cat. No. NOX1501

준비 용액

1. 용액을 만들기 위한 증류수
2. **pHOenix Nitrogen oxide** 완충 용액, **Sodium Sulfate/Sulfuric Acid**,
Cat. No. NOXIS01.
제조방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채우고 sodium sulfate decahydrate ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 322 g과 glycerin 10 ml를 넣는다. 용액을 잘 저어서 고체를 녹인다(손으로 흔들어서 녹이거나 자석 교반기를 이용함). 플라스크의 표시부분까지 증류수를 채워 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러번 흔들어준다. 후드에서 농축된 황산으로 용액의 pH를 1.3 으로 맞춘다.
3. **pHOenix Nitrite Standard, 0.1M NaNO_2 , Cat No. NOXAS01.**
제조방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채우고 1M NaOH 10 ml 와 sodium nitrite, NaNO_2 6.91 g을 넣어 녹인다. 플라스크의 표시부분까지 증류수를 채워 뚜껑을 덮고 위 아래로 여러 번 흔들어준다.
4. **pHOenix Nitrite Standard, 1000 ppm NO_2^- , Cat. No. NOXAS02.**
제조방법 : 1M NaOH 10 ml와 sodium nitrite 1.50 g을 넣어 위(3)과 동일한 방법으로 제조한다.
5. **pHOenix Nitrite** 표준용액. **100 ppm, NO_2^- , Cat. No. NOXAS03.**
제조방법 : Sodium nitrite 0.49 g을 넣어 위와 동일한 방법으로 제조한다. 단, NaOH는 첨가하지 않는다.
6. **pHOenix Internal Filling Solution, NaNO_2 , Cat. No. NOXIF01.**
7. **Nitrogen Oxide Electrode storage solution**(사용하는 중간에 용액을 보관하기 위해).
제조방법 : pHOenix 산 완충 용액 10 ml를 증류수 100 ml로 희석한다.

2. 전극의 조립방법 및 보관방법

전극 조립

우선 전극을 깨끗이 세척하여 건조시킨다.

전극을 사용하기 전에 큰 뚜껑을 빼고 외부 몸체로부터 내부 유리 전극을 꺼내어 적어도 2시간 동안 internal filling solution에 내부 유리 전극의 끝부분을 담가 놓는다.

Internal filling solution으로 외부 몸체의 반정도를 채우고 내부의 유리전극을 다시 끼워 큰 뚜껑이 완전히 조여질 때까지 돌려 끼운다.

전극을 사용하는 동안 전극의 바닥에 공기방울이 생기는 것을 피하기 위해 수직에서 $\angle 20^\circ$ 기울여 전극 holder에 조립된 전극을 끼운다.

막(membrane)의 확인

Membrane에 생긴 작은 구멍이나 손상은 전극의 고장의 원인이 되기 때문에 매년 새로 조립한 전극으로 membrane을 확인해야 한다. 간단하고 효과적인 확인방법은 새로 조립된 전극을 pH/mV meter에 연결하고 약 15분 동안 증류수에 전극의 끝부분을 담가 놓는다. 증류수에 산 완충 용액(준비 용액 부분 참고)을 첨가하여 mV의 변화를 확인한다.

Meter의 mV 값이 양의 방향으로 심한 변화가 생길 경우 membrane이 손상된 것을 의미하므로 막을 교체해야 한다.

막(membrane)의 교체

바깥 몸체에서 작은 뚜껑을 돌려 빼고 작은 뚜껑에서 오래된 membrane 카트리지를 꺼낸다. 새로운 membrane을 그곳에 끼워 넣고 전극을 다시 조립한다.

전극의 보관방법

전극은 측정 중간에 전극을 보관할 경우 보관용액(storage solution)에 보관한다.

공기 중에 전극을 방치할 경우 감지하는 원소와 membrane 안쪽 사이의 공간이 건조되어 오차가 발생할 수 있으므로 공기 중에 전극을 방치해두지 않는다. 만약 오차가 발생할 경우 이 오차를 보정하기 위해서 다음을 실시한다.

Sensing element와 membrane 안쪽 사이의 공간으로 새로운 filling solution이 흘러 들어가도록 케이블을 약간 당겨 membrane으로부터 유리전극을 끌어당긴다. 만약 전극을 오랫동안 사용하지 않는다면 완전히 전극을 분해하여 내부 몸체와 외부 몸체 그리고 뚜껑을 증류수로 세척하여 건조시킨 후에 filling solution을 넣지 않고 전극을 재조립하여 보관한다.

3. 측정시 유의사항

측정시 유의사항

용액내의 nitrous oxide 손실을 최소화하기 위해서 시료를 만든 후 즉시 측정해야 한다. 예를 들어, 산으로 완충된 용액 100 ml를 비이커에 넣고 뚜껑을 덮지 않은 채 14시간동안 교반기로 저어줄 경우 생기는 nitrous oxide의 손실은 약 10%이다. 즉, 90%만이 비이커에 남아있다. 그러므로, 측정하는 동안 시료와 표준용액을 담은 비이커는 뚜껑을 덮도록 한다. 표면적은 작으면서 부피가 큰 비이커를 선택할수록 이러한 손실은 줄어든다.

정확한 측정을 하기 위해 ① 모든 시료와 표준용액을 같은 온도(실온)로 유지한다. ② nitrous oxide가 손실되지 않을 정도의 속도로 일정하게 저어주어야 한다. 교반기에서 용액의 온도를 변

화시킬 수 있을 정도의 충분한 열이 발생하므로 교반기와 비이커 사이에 스티로폼 같은 절연 물질을 넣어주면 이러한 영향을 쉽게 제거할 수 있다.

측정하고 난 후 전극에 남아 있는 측정 용액이 다음 측정할 용액에 유입되지 않도록 하기 위해서 전극의 끝부분을 증류수로 세척하고 깨끗한 종이로 완전히 건조시킨다(단, 막을 문지르지 않는다).

시료를 저장할 때 시료 보관(sample storage)방법을 따른다.

측정하기 전에 시료나 표준용액 100 ml에 산 완충 용액 10 ml를 넣어준다. 용액에 전극을 넣은 후 membrane의 표면에 공기방울이 생기는지 확인한다. 공기방울이 맺혀있으면 전극을 흔들어 공기방울을 제거한다.

시료의 보관 (Sample Storage)

5×10^{-5} M 보다 큰 농도의 nitrite 시료를 보관하는데 nitrogen oxide 기체의 손실을 피하기 위해 약한 알칼리 용액으로 만들어야 한다(그림 3을 보면 nitrite는 염기성에서 안정).

그러나 5×10^{-5} M 보다 낮은 농도의 nitrite 시료는 이산화탄소가 염기성에서 안정하므로 이산화탄소의 흡수를 피하기 위해 약산으로 제조한다. 낮은 농도의 시료를 측정할 경우에 signal이 작으므로 이산화탄소의 방해받을 때 이 signal을 감지하기가 어렵기 때문에 용액을 약산으로 만든다. Sodium dihydrogen phosphate, NaH_2PO_4 , 0.6 g을 농도가 낮은 모든 시료(5×10^{-5} M 이하) 100 ml에 넣어(Sodium monohydrogen phosphate, Na_2HPO_4 , 0.6 g은 pH 6.2이다) 약산으로 준비한다.

시료의 조건

시료와 표준용액이 같은 온도에 놓여 있는지를 확인한다. 온도가 1°C 차이날 경우 약 2%의 오차가 생긴다. 온도는 50°C 보다 낮아야 하고 모든 시료와 표준용액은 수용액 상태이어야 하며 유기 용매를 포함하지 않아야 한다. 또한 표3에 기록되어 있는 방해물질이 없어야 오차를 줄일 수 있다.

측정을 하기 전에 표준 용액과 시료에 산 완충 용액을 첨가한다. 완충 용액을 첨가하였을 때 모든 표준용액과 시료의 pH는 1.0과 1.5 사이에 있어야 모든 방해요소를 최소화할 수 있다. Nitrogen oxide의 방해물질은 약산이거나 염기성에서 안정한 물질이므로 용액이 강산으로 존재하면 방해물질에 의한 영향을 최소화할 수 있다.

측정 단위

Nitrite 농도는 ppm NO_2^- (혹은 nitrogen oxide), ppm N, 혹은 moles/liter로 측정한다. 표 1은 농도단위를 나타낸 것이다.

표 1 : 농도 단위 변화 factors

ppm NO_2^-	ppm N	moles/liter NO_2^-
4.6	1.40	1×10^{-4}
46.0	14.00	1×10^{-3}
460.0	140.00	1×10^{-2}

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극 측정을 $\pm 2\%$ 까지 재현할 수 있다. 온도의 변화, 이동, 그리고 noise같은 요소는 재현성에 영향을 준다. 그러나 재현성은 전극의 작동 범위에 해당하는 농도에 무관하다.

전극의 작동에 영향을 주는 요소

1. 방해물질

표 2는 일반적인 방해물질을 적은 것이다. 만약 이 방해물질이 높은 농도로 존재한다면 nitrite 이온전극을 사용하였을 때 전극의 작동을 방해하여 측정 오차가 발생하고 값이 계속 변화할 수 있다. 주요 방해물질은 휘발성의 약산, 물과 반응하여 산성 용액을 형성하는 기체가 있다.

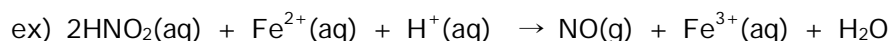
표 2. NaNO_2 에서 10% 오차의 원인을 발생시킬 수 있는 방해물질의 농도

방해물질(moles/liter)	$10^{-2} \text{ M NO}_2^{-1}$	$10^{-3} \text{ M NO}_2^{-1}$	$10^{-4} \text{ M NO}_2^{-1}$
acetic acid	3×10^{-2}	3×10^{-3}	3×10^{-4}
carbon dioxide	3×10^{-1}	3×10^{-2}	3×10^{-3}
formic acid	2×10^{-3}	2×10^{-4}	2×10^{-5}
hydrofluoric acid	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}
lactic acid	2×10^{-3}	2×10^{-4}	2×10^{-5}
pyruvic acid	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}
sulfur dioxide	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}

전극의 membrane을 통한 방해물질의 확산 속도, 다른 방해물질의 존재, 그리고 시료에 노출된 시간을 고려하여야 한다. 만약 시료에 노출된 시간이 짧고 membrane을 통한 방해물질의 확산 속도가 느리다면 nitrous acid의 측정이 가능하다. Lactic, pyruvic, 그리고 hydrofluoric acid 같은 산은 오랜시간(30분) 노출로 인하여 방해원인이 생기기도 하지만 짧은 시간(5분) 노출로 생긴 방해는 거의 무시할 정도이다.

전극의 internal filling solution에서 비가역적인 변화는 전극이 이산화황(sulfur dioxide)에 노출될 때 천천히 발생할 수 있다. 이러한 경우에 중크롬산 칼륨을 시료에 첨가하여 이산화황을 제거한다.

또한 할로젠(염소, 브롬, 그리고 요오드)도 nitrous acid와 반응한다. 이온 물질이 membrane을 통과할 수 없지만 주석과 철 이온, 즉 Sn^{2+} 와 Fe^{2+} 와 nitrous acid가 반응하여 측정을 방해할 수 있다. 10^{-3}M 의 불소 이온(F^-)을 포함하는 용액에서 계속 사용하면 유리의 내부 감지 원소가 훼손된다.



낮은 농도의 nitrite 측정(10^{-5}M 혹은 0.5 ppm)은 이산화탄소에 의해 영향을 받으므로 낮은 농도의 nitrite측정에 대한 표준 용액은 새로 준비하여야 한다. 다음 방법에 의해 표준용액과 시료로부터 이산화탄소를 제거한다.

1. 시료 100 ml에 0.25 M의 potassium hydrogen phthalate, $KC_8H_6O_4$, 2 ml를 더한다. 용액을 약산성으로 만듦으로써 이산화탄소가 제거된다.
2. 2.5 M의 과염소산을 이용하여 pH 5.5로 맞춘다.
3. 유리로 된 기체 분산 관을 연결하여 약 5분 동안 용액을 통해 1 l/min의 속도로 질소 가스를 주입한다. 질소가스의 주입이 약 5분 정도만 필요하기 때문에 nitrite의 손실은 5% 이하가 된다.

2. 온도의 영향

전극의 전위가 온도의 변화에 영향을 받기 때문에 시료와 표준용액을 같은 온도로 유지하여야 한다. 만약 온도의 평형이 이루어졌다면, nitrite ion 전극은 0-50 °C 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 (°C)	S
0	54.20
10	56.18
20	58.16
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

3. 용해물질의 영향

전극의 방해물 중 가장 공통적인 물질은 수증기이다. Membrane 속의 internal filling solution의 농도는 수증기 형태로 물이 전극의 membrane을 통과할 때 변화된다. 이 변화는 전극의 drift(값이 계속 변함)로써 볼 수 있다. 만약 용액 내에 용해된 물질의 전체 삼투압 세기가 1 M 이하이고 시료와 전극의 온도가 같으면 수증기의 이동은 아무 문제가 되지 않는다.

삼투압의 세기가 낮은 시료는 산 완충 용액을 첨가함으로써 정확한 수준으로 맞출 수 있다. 만약 시료가 1 M보다 더 큰 삼투압 세기를 가진다면 측정하기 전에 희석시켜야 한다. 그렇지만 이 희석으로 인해서 nitrogen oxide가 4×10^{-6} M 이하로 낮아지지 않아야 한다. 만약 이것이 불가능하다면 시료는 전극의 filling solution의 삼투압 세기를 맞추므로써 측정할 수 있다. 25 ml internal filling solution에 시약 potassium nitrate, KNO_3 1.2 g을 첨가하여 완전히 녹여서 전극 filling solution에 용해된 물질의 전체 level을 맞춘 후 이 용액으로 염다리를 채운다.

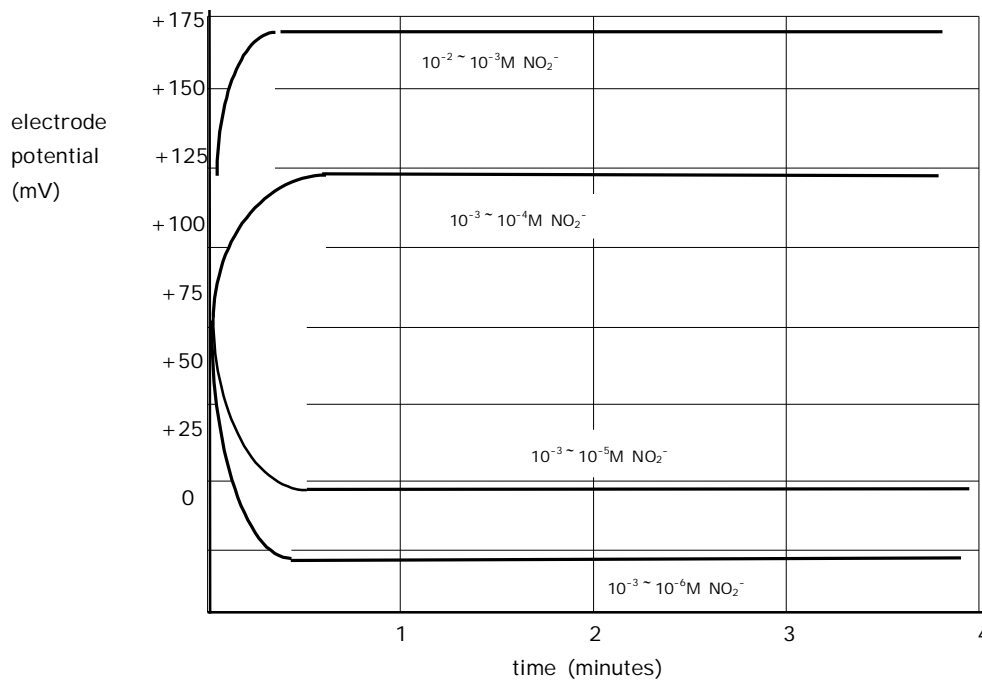
전극의 감응

Semi-logarithmic 종이에 nitrogen oxide 농도(약 5×10^{-6} 에서 5×10^{-3} M 까지)에 대하여 전극의 mV 전위를 표시하여 그래프를 얻은 결과, 56 mV/decade의 기울기를 갖는 일직선을 얻는다(그림 2 참고).

전극 전위의 안정성이 95%에 도달할 때까지 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은 약 2분 정도이다. 만약 10^{-6} M의 시료를 사용할 경우는 nitrous acid의 농도 변화에 대해서 2분 이하이며, 검출 한계 근처에서는 몇 분이 소요된다(그림 1 참고).

10^{-3} M 이상의 시료는 측정하기 전에 희석시켜야 한다.

그림 1. 농도에 따른 NO_x 전극의 감응시간



전극의 기울기 확인(* 측정하는 동안에도 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 90 ml와 산 완충 용액 10 ml를 넣어 자석 교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
2. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
만약 전극의 끝에 공기방울이 있을 경우 전극을 다시 용액에 넣으면 공기방울을 제거할 수 있다.
3. 피펫을 사용하여 표준용액인 0.1 M 이나 1000 ppm nitrite, 혹은 100 ppm nitrite 1ml 를 위에서 제조한 산 완충용액에 첨가한다. Meter의 mV 값이 안정되면 그 값을 기록한다.
4. 피펫을 사용하여 위(3)에서 사용된 표준용액 10 ml를 위(1)에서 준비한 또 다른 산 완충 용액에 첨가하고 Meter의 mV 값이 안정되면 값을 기록한다.

두 기록된 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 °C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 56 ± 3 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. 표준 저장 용액인 0.1M NaNO₂, 1000 ppm NO₂, 혹은 100 ppm NO₂ (as N)을 사용하여 농도가 10 배로 변하는 표준 nitrite 용액을 준비한다(이 용액을 준비할 때 serial 희석 방법을 이용한다).

2. 위에서 준비한 용액중 농도가 낮은 표준용액 100 ml와 산 완충 용액 10 ml를 150ml 비이커에 넣는다. 용액을 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 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. 위(1)에서 준비한 용액중 높은 농도의 표준용액 100 ml와 산 완충 용액 10 ml를 150 ml 비이커에 넣어 자석교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어준 후 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
7. Meter를 측정할 표준용액의 농도에 맞추고 memory로 고정시킨다.
8. Meter 제조회사의 설명서에 따라서 전극의 기울기를 읽는다. 기울기가 90-100%이면 전극의 올바른 작동을 나타낸다. 만약 기울기가 이 영역 내에 있지 않다면 문제해결방법란을 참고한다.

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

4. 측정 방법

직접 측정

시료와 표준용액의 이온세기는 모든 nitrite 시료에 산 완충 용액을 적용시킴으로써 같아진다. 시료용액과 표준용액의 온도는 같아야한다.

직접 측정은 대부분 $10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} M$ 영역에서 간단히 이루어진다. $10^{-5} M$ 이하에서는 membrane을 통한 기체 확산 속도가 느리고 감응 시간이 오래 걸리는 반면, $5 \times 10^{-3} M$ 이상에서 용액의 기체 부분압력이 충분히 크기 때문에 용액 외로 확산된다. 만약 시료를 산 완충용액을 넣기 전에 희석한다면 직접 측정은 $5 \times 10^{-3} M$ 이상의 시료를 측정하는데 이용될 수 있다.

Nitrite 이온의 직접 측정

1. pH/mV meter 이용

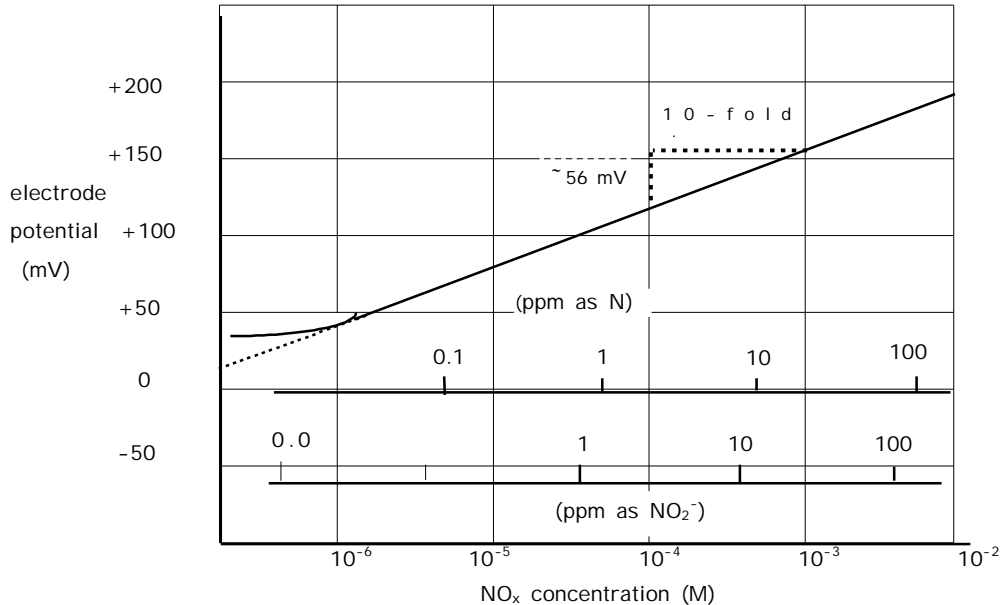
1. 0.1 M 표준용액을 희석하여 10^{-3} , 10^{-4} , 그리고 $10^{-5} M$ 용액을 준비하거나 1000 ppm, 혹은 100 ppm을 희석하여 100, 10, 그리고 1 ppm 의 표준용액을 준비한다. 시료 100ml당 산 완충 용액 10 ml를 첨가한다. 만약 시료가 0.1 M 이상의 이온세기를 가진다면, 시료와 비슷한 농도의 표준 용액을 준비한다.
2. 위에서 희석시킨 용액중 가장 묽은 용액($10^{-5} M$ 혹은 10 ppm)을 자석교반기에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
3. 중간 농도의 용액($10^{-4} M$ 혹은 10 ppm)을 자석교반기에 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.

4. 농도가 가장 큰 용액(10^{-3} M 혹은 100 ppm)을 자석교반기에 올려놓고 저어준다.
증류수로 전극을 씻어 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
5. 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로축-로그형태)의 변화에 따른 mV(세로축)를 표시하여 그래프를 그린다. 그림 2는 일반적인 보정곡선이다. 10^{-6} M ~ 0.1 ppm 이하로 보정곡선을 연장하여 그린다.

pH/mV meter를 이용하여 직접측정할 경우, 보정곡선을 semi-logarithmic 종이 위에 그린다. mV(세로 축)로 측정된 전극 전위를 표준 농도(가로축-로그형태)의 변화에 따라서 곡선을 그린다.

곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형 부분에서는 측정 point를 첨가하는데 위의 표준용액보다 낮은 농도의 표준용액으로 측정한다. 선형부분에서는 직접 측정 방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 측정 방법을 따른다.

그림 2. Nitrogen oxide 전극의 일반적인 보정곡선



6. 건조된 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 산 완충용액 10 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다. 전극의 끝부분을 용액에 넣고 meter의 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 직접 농도를 구한다.
7. 전극을 1-2 시간마다 다시 보정해야 한다. 재보정 시에는 위의 2-5 단계를 간단히 다시 실행한다.

2. Ion meter 이용

1. 0.1 M, 1000 ppm, 혹은 100 ppm 표준용액을 희석하여 시료의 예상농도와 비슷한 nitrite 표준용액을 2가지 이상 준비한다.
위의 표준용액 100 ml를 두 개의 150 ml 비이커에 각각 넣고 산 완충 용액 10 ml를 각각에 첨가하여 측정한다. 보정할 때 첨가하는 완충용액이 표준용액의 농도에 아무 영향을 주지 않는다는 것을 가정한다.

2. 위에서 준비한 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode로 되어 있는지 확인한다.
3. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
4. Meter를 측정할 nitrite 혹은 N 표준용액의 농도에 맞추고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
5. 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다.
6. 위에서 준비한 두 표준용액 중 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
7. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
8. Meter를 측정할 nitrite 혹은 N 표준용액의 농도에 맞추고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
9. 낮은 농도의 시료를 측정할 경우, 세척하여 건조시킨 전극을 100 ml 증류수와 10 ml 산 완충용액을 포함하는 용액에 넣어 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕값을 고정시킨다.
10. 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 산 완충 용액 10 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter에 표시되는 농도를 읽는다.
11. 전극은 1-2 시간마다 다시 보정해야 한다. 위의 2-8(2-9) 과정을 간단히 반복한다.

※ 이스택의 **Ion meter**를 이용할 경우 기기 설명서에 적혀진 보정 및 측정방법을 참고한다.

낮은 농도의 nitrite 측정 ; pH/mV meter 이용

이 과정은 1.0×10^{-5} M(1 ppm N)보다 낮은 농도의 nitrite 용액을 측정하는 경우에 유용하다. 만약 용액의 이온 세기는 높으나 nitrite 농도가 낮다면, 위와 같은 과정을 이용하지만 시료와 비슷한 농도의 보정 용액을 준비한다.

1. 산 완충 용액 20 ml를 100 ml로 희석시킨다.
2. 0.1 M의 표준용액 1 ml를 100 ml로 희석시켜 1.0×10^{-3} M 측정 표준용액 혹은 1000 ppm 표준용액 10 ml를 희석시켜 100 ppm 측정 표준용액을 만든다.
3. 150 ml 비이커에 증류수 100 ml와 과정(1)에서 준비한 낮은 농도의 산 완충용액 1 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다.
4. 용액에 전극을 넣고 meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한다.
5. 과정(2)에서 준비한 1.0×10^{-3} M과 100 ppm 표준용액을 첨가하여 용액을 준비한다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다. 표4를 참고한다.
6. Semi-logarithmic graph 종이를 사용하여 그림2에서와 같이 농도(가로축-로그형태)에 대한 mV(세로축)를 표시하여 그래프로 그린다.
7. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
8. 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 낮은 농도의 산 완충용액 1 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어주고 전극을 용액에 넣는다.
9. Meter의 mV값이 안정해지면 값을 기록하고 과정(6)에서 얻어진 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.
10. 매일 새로이 낮은 농도의 보정곡선을 기록하고 위의 3-6단계를 반복하여 1-2시간마다 보정 곡선을 확인한다.

표 4. 낮은 농도의 nitrite 측정에 필요한 단계별 보정값

단계 피펫 첨가 부피(ml)			농도	
			M	ppm
1	A	0.1	1.0×10^{-6}	0.1
2	A	0.1	2.0×10^{-6}	0.2
3	A	0.2	4.0×10^{-6}	0.4
4	A	0.2	6.0×10^{-6}	0.6
5	A	0.4	9.9×10^{-6}	1.0
6	B	2	2.9×10^{-5}	2.9
7	B	2	4.8×10^{-5}	4.8

피펫 A = 1 ml graduated pipet

피펫 B = 2 ml pipet

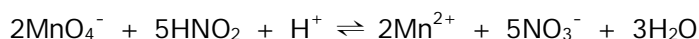
Solutions : 100 ml 증류수와 1 ml 낮은 농도의 산 완충용액에 1.0×10^{-3} M 혹은 100 ppm 표준 용액을 첨가한다.

낮은 농도의 nitrite 측정 ; Ion meter 이용

Ion meter와 blank method을 이용하여 보통 nitrite를 측정하는데 주어진 방법을 따른다.

적정 곡선을 이용한 농도 결정

Nitrite 시료의 농도를 과망간산칼륨(potassium permanganate)으로 적정하여 알 수 있다. 과망간산 칼륨은 산성용액에서 산화제로써 작용한다.



따라서 Nitrite 시료에 0.25 M의 과염소산 혹은 질산을 첨가하여 정량적으로 과망간산 칼륨으로 적정할 수 있다. 산성화된 nitrite 시료를 과망간산 칼륨으로 적정하여 선형 그래프 종이에 적정 부피(가로 축)에 대한 mV 값(세로 축)을 표시하여 그래프를 그린다. 기울기 변화가 가장 큰 곳을 반응의 종말점으로 하여 시료의 nitrite 농도를 적정 부피, 적정 농도, 그리고 사용된 시료의 부피를 이용하여 계산할 수 있다.

$$E_{\text{eq}} = \frac{5E^0_{\text{MnO}_4^-} + 2E^0_{\text{NO}_2^-}}{7} + \frac{-0.0592}{7} \log[\text{H}^+]$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{5 \times 1.51 + 2 \times (-0.94)}{7} + \frac{-0.0592}{7} \log[0.25] = 0.819 \text{ V}$$

반응의 종말점에서의 전위는 약 0.839 V이고 다음 식을 이용하여 nitrite의 농도를 구할 수 있다. 종말점에서 다음과 같은 식이 성립한다.

$$M_{\text{NO}_2^-} \times V_{\text{NO}_2^-} = M_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{MnO}_4^-}$$

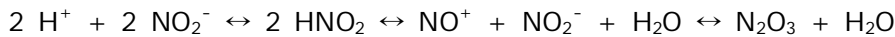
만약 10 ml 시료를 0.01 M의 KMnO_4 로 적정하여 5 ml 적정부피가 사용되었다면, 위 식에 값을 대입하여 0.005 M의 nitrite 농도를 얻을 수 있다.

6. 전극 이론

전극의 작동

pHoenix Nitrogen oxide 전극은 시료용액으로부터 전극의 내부 용액을 분리하기 위해 소수성이면서 기체가 침투할 수 있는 membrane을 사용한다. 시료를 포함하면서 산성화된 nitrite로부터 nitrous acid가 용해된 기체형태의 무수물로 시료는 확산된다. 이 확산은 nitrogen oxide(NO, NO₂, 그리고 N₂O₄)의 부분압이 막의 양쪽에 같아질 때까지 membrane을 통해 이루어진다. 기체형태의 무수물의 부분압력은 그 물질의 농도에 비례한다.

Internal filling solution에서 nitrous acid, HNO₂는 nitrogen oxide에 의해 영향을 받는다.



앞의 평형 방정식에서 다음 식과 같은 평형상수를 유도할 수 있다.

$$K = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

Nitrite 이온 농도는 internal filling solution이 높은 농도의 sodium nitrite를 포함하고 있기 때문에 고정된 것으로 생각할 수 있다.

$$[H^+] = [HNO_2] \times \text{constant}$$

내부 기준 원소와 관련되어 전위는 수소의 양이 변화함에 따라서 Nernstian 식에 의해 변화한다.

$$E = E_0 + S \log[H^+]$$

여기서 E = 측정된 전극 전위

E₀ = 기준 전위 (상수)

[H⁺] = 수소 이온 농도

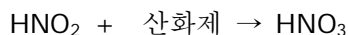
S = 전극의 기울기 (~56 mV)

수소의 농도가 nitrous acid의 농도에 비례하기 때문에 nitrous acid에 대한 전극의 감응 또한 Nernstian을 따른다.

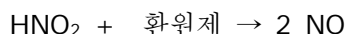
$$E = E_0 + S \log[HNO_2]$$

Nitrogen Oxide의 화학적인 성질

Nitrite는 약산인 nitrous acid의 음이온이다. Nitrous acid와 nitrite는 수용액상에서 산화되거나 환원될 수 있는 반응성을 가진 물질이다. Nitrite는 일반적으로 산성에서 좀 더 반응성이 높고 nitrous acid는 과산화수소, 과망간산, 오존, 염소, 그리고 브롬 같은 많은 산화제들을 환원시킬 수 있다. 그러나 만약 pH가 1 혹은 그보다 클 경우, 중크롬산 염은 nitrite 용액에서 환원되지 않는다. 일반적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.



요오드, 철 이온, 이산화 황, 그리고 주석 이온 같은 환원제는 nitrite 용액에서 산화된다.



Nitrous acid는 상대적으로 반응성이 적은 3차 아민과 반응하여 nitrogen, diazonium salts 그리고 nitrous amine을 발생시키고 sulfamic acid와는 선택적으로 매우 빠르게 반응하여 nitrous

sulfamic acid를 형성한다. Nitrous acid는 용액 상에서 nitric oxide 및 nitrogen dioxide와 평형관계에 있다.



Nitrous acid는 다음과 같이 산성 용액에서 천천히 분해된다.

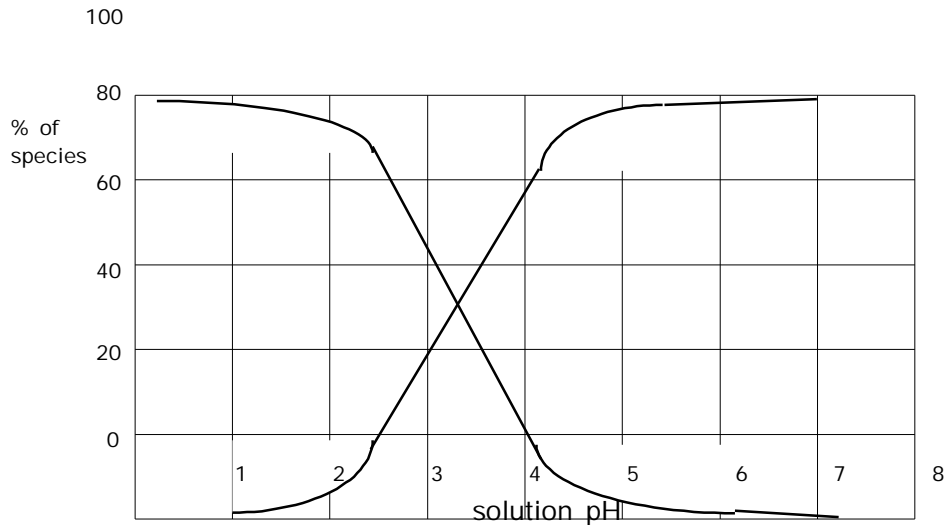


Nitrite는 수 %/hr 이하로 분해되어 손실된다. Nitric acid는 공기 중에 노출되거나 심지어 플라스틱 용기의 벽면을 통해서 nitric oxide와 nitrogen dioxide로써 손실되며 또한 nitric acid 용액을 14시간동안 25°C에서 빠르게 저어주면 90% nitrous acid의 손실이 발생한다.

그림3은 pH의 함수로써 수용액에서 free nitrite의 분율을 나타낸다. Nitrous acid와 nitrite사이의 관계는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{K_1}{\text{H}^+} \quad \text{or} \quad \log \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \text{pH} - \text{p}K_1$$

그림 3. pH의 함수에 따른 nitrous acid와 nitrite ion의 분율



7. 문제 해결 방법

기본요소

문제 해결에 있어서 가장 중요한 원칙은 system을 구성하는 성분을 교대로 각각 조사한다. System의 구성성분은 1) Meter, 2) 전극, 3) 표준용액, 4) 시료, 5) 측정 기술 등이다.

1. Meter

Meter는 오차의 요인을 제거하기 위해 가장 먼저 조사해야할 구성부분이다. 대부분의 meter는 설명서에 있는 확인 방법을 조사하기 위해 제공되며 문제해결을 위해 필요하다. 앞에서 설명된 방법을 고려하여 meter가 지시된 바와 같이 작동하는지 그리고 모든 단계에서 안정적인지를 확인한다.

2. 전극

1. 증류수로 전극을 깨끗이 세척한다.
2. 전극의 기울기를 확인한다.
3. 만약 전극의 상태가 위 과정에 위배된다면 전극의 조립과 **membrane**의 확인에서 지시된 바와 같이 **nitrogen oxide** 전극을 다시 재조립하고 **membrane**의 확인 과정을 실시한다.
4. 전극의 기울기를 다시 확인한다.
5. 만약 전극이 아직도 제시된 바와 같이 실행되지 않는다면, 전극의 내부 몸체의 확인 과정을 통해 **nitrogen oxide**의 내부 몸체가 올바르게 작동하는지를 확인한다.
6. 만약 안정성과 기울기를 확인하였으나, 측정에서 문제가 계속 나타난다면 시료가 방해 물질이나 착물형성 물질을 포함하고 있거나 측정기술에서 생긴 오차로 인한 것이다. 이러한 경우, 아래에 설명된 표준용액과 시료, 그리고 측정기술을 읽어본다.
7. 결함이 있는 전극을 대체하기 전에 설명서를 보고 다시 확인한다.
 - 전극을 깨끗이 세척한다.
 - 전극을 적절하게 준비한다.
 - 적합한 **filling solution**, 완충 용액, 그리고 표준용액을 사용한다.
 - 올바르게 측정한다.
 - 위 과정을 다시 확인하여본다.

3. 표준 용액

표준용액은 결과에 많은 영향을 준다. 문제가 발생했을 경우, 항상 표준용액을 다시 준비하는 것이 시간을 절약하는 방법이다. 오차는 준비된 표준용액의 오염, 희석의 정확성, 증류수의 순도, 혹은 농도의 계산에 있어서 수학적 오차 등으로 발생한다. 표준용액을 준비하는 최상의 방법은 **serial** 희석에 의한 것이다. 이 방법은 **volumetric glassware**를 사용하여 초기의 표준물질을 희석시켜 두 번째 표준물질을 준비하는 것을 말한다. 그리고 두 번째 표준물질을 희석시켜 세 번째 표준물질을 만들고 원하는 표준물질이 준비될 때까지 계속 반복한다.

4. 시료

만약 전극이 표준물질에서만 올바르게 작동하고 시료에서 작동하지 않은 경우 가능한 방해물질, 착물형성 물질, 혹은 감지하는 전극이나 기준전극의 감응에 영향을 주거나 물리적으로 방해할 일으키는 물질이 있는지를 확인한다. 만약 가능하다면 시료의 성분과 문제를 확인한 후, 시료의 조건과 방해물질을 다시 읽어본다.

5. 측정 기술

시료에 적합한 분석방법을 확인한다. 직접 측정은 선택된 방법으로서 항상 측정할 수 있는 것은 아니다. 만약 낮은 농도에서 작동한다면 낮은 농도의 측정 방법을 사용했는지 확인한다. 또한 예상된 이온의 농도가 전극의 검출한계에 있는지를 확인한다. 만약 문제가 계속 발생한다면 작동 방법과 설명서를 다시 보고 적절한 측정이 이루어졌는지를 확인한다.

전극 내부 몸체의 확인

만약 전극이 작동하는 동안 전극의 기울기가 낮게 나타난다면, 다음 용액을 사용하여 내부 몸체를 확인한다.

- pH 4 완충 용액 (0.1M NaCl을 첨가한다.)

pH 4 완충 용액 500 ml에 NaCl 2.9 g을 첨가한다. 용액을 반복하여 사용하기 위해서 보관한다.

- pH 7 완충 용액 (0.1M NaCl을 첨가한다.)

pH 7 완충 용액 500 ml에 NaCl 2.9 g을 첨가한다. 용액을 반복하여 사용하기 위해서 보관한다.

Nitrogen oxide 전극을 다시 조립한다. 만약 전극이 건조되었다면 적어도 2시간동안 pHoenix Nitrogen Oxide Electrode Filling Solution (Cat. No NOXIF01)에 내부 몸체의 유리 끝부분을 넣어둔 후 증류수로 전극을 깨끗이 세척한다. 150 ml 비이커에 pH 7 완충 용액 100 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 저어준 용액에 전극 내부 몸체의 끝부분을 넣는다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 값이 안정해지면 meter의 읽는 값을 기록한다.

전극의 내부 몸체를 증류수로 세척한 후, 150 ml 비이커에 pH 4인 완충 용액 100 ml를 넣고 자석교반기를 이용하여 저어준 용액에 내부 몸체의 끝부분을 넣는다. 이로써 방해물질의 영향을 배제할 수 있다. Meter의 읽는 값의 변화를 주의 깊게 관찰한다. 용액에 전극을 담근 후 30초 내에 읽는 값은 100 mV로 변화한다. 만약 전극 내부 감지 원소가 올바르게 작동한다면 meter의 읽는 값이 3-4 분내에 안정화되면서 150 mV보다 큰 차이를 가진다.

발생문제에 따른 문제해결방법

발생 문제	가능한 요인	다음 단계(문제해결방법)
기울기가 낮거나 존재하지 않음	막에 공기방울이 맺힘	전극을 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	산 완충용액이 사용되지 않았다.	추천된 산 완충용액을 사용한다.
	Meter와 교반기를 바닥에 놓지 않았다.	Meter와 교반기를 바닥에 놓는다.
	전극의 안쪽 몸체의 결함	전극의 내부 몸체 확인을 참고한다.
	내부 filling solution이 불충분하다.	내부 filling solution으로 전극을 채운다.
	바닥의 뚜껑이 느슨해졌다.	뚜껑과 몸체가 충분히 밀착되어 있는지를 확인한다.
Meter가 읽는 값이 범위를 벗어난다.	결함이 있는 meter	Meter 설명서를 보고 방법에 따라 meter를 작동시켜 확인한다.
	전극이 적절하게 연결되지 않았다.	전극을 빼고 다시 연결한다.
	전극의 filling solution을 넣지 않았다.	전극의 filling solution을 적당히 바깥 몸체에 채운다.
	막에 공기방울이 맺힘	전극을 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극의 안쪽 몸체의 결함	전극의 내부 몸체 확인을 참고
	전극이 용액에 담겨 있지 않다.	전극을 용액에 넣는다.
기울기가 낮거나 존재하지 않음	표준용액이 오염되었거나 잘못된 mode로 측정	새로운 표준용액을 준비하거나 mode를 확인한다.
	산 완충 용액이 사용되지 않음	산 완충 용액을 사용한다.
	오랜시간동안 전극이 공기에 노출됨	전극의 뚜껑을 빼고 안쪽 몸체를 약간 들어올려 전해질 층을 다시 만들어 삽입한다.
	막의 손상(수분, 구멍, 변색)	막을 대체한다.
	meter의 결함	Meter 설명서를 보고 방법에 따라 meter를 작동시켜 확인한다

발생 문제	가능한 요인	다음 단계(문제해결방법)
보정곡선은 바르게 얻어졌으나 잘못된 결과가 얻어짐	Semi-log 종이의 잘못된 눈금	가로축에 mV를 표시하고 세로축에 로그형태로 농도를 표시한다. 각 decade가 증가함에 따라 농도가 증가하는지를 확인한다.
	잘못된 표시	mV 수가 정확히 표시되어 있는지를 확인한다.
	잘못 준비하였거나 오염된 표준용액	표준용액을 새로이 준비한다.
	잘못 사용된 단위	변화 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. : $10^{-3} \text{ M} = 46 \text{ ppm NO}_2^- = 14 \text{ ppm N}$
	산 완충용액의 잘못된 첨가	산 완충용액이 같은 비율로 모든 시료와 표준용액에 첨가되어야 한다.
	모든 용액이 같은 온도에 놓여 있지 않다.	모든 용액의 온도를 측정하기 전에 같은 온도로 맞춘다.
Drift (한 방향으로 변화하면서 천천히 읽는다)	측정한 시료가 다음 측정할 시료에 들어감	시료를 측정하고 전극을 깨끗이 세척하여 다음 시료를 측정한다.
	잘못된 내부 filling solution	전극에 공급된 filling solution을 바깥 몸체에 채운다.
	오랜 시간동안 전극을 공기에 노출시킴	전극의 뚜껑을 빼고 안쪽 몸체를 약간 들어올려 전해질 층을 다시 만들어 삽입한다.
	잘못된 내부 filling solution	전극에 공급된 filling solution을 바깥 몸체에 채운다.
	internal filling solution의 누수	막과 o-ring이 바르게 연결되었는지 확인한다.
	막의 손상(수분, 구멍, 변색)	막을 대체한다.
	전극의 안쪽 몸체의 결함	전극의 내부 몸체 확인 란을 참고

8. Nitrogen oxide 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0.18 ~ 230 ppm)

pH 범위 : 1.1 ~ 1.7

온도 범위 : 0 ~ 50 °C

안쪽 몸체의 저항 : ~ 1000 MΩ

재현성 : $\pm 2\%$

크기 : 길이 - 110 mm

지름 - 12 mm

케이블 길이 : 1 m

보관 : 전극은 90 ml 이온화된 물과 10 ml 산 완충 용액을 혼합한 용액에 보관해야 한다.

9. 구매에 필요한 자료

P/N	설명
NOX1501	Nitrogen Oxide gas-sensing electrode
NOXMK02	Nitrogen Oxide의 막 카트리지 셋트 (3개의 막 카트리지와 여분의 o-rings)
NOXAS01	Nitrogen Oxide 표준용액, 0.1 M NaNO ₂
NOXAS03	Nitrogen Oxide 표준용액, 1000 ppm NO ₂ ⁻¹
NOXAS03	Nitrogen Oxide 표준용액, 100 ppm NO ₂ ⁻¹
NOXIS01	Nitrogen Oxide 완충 용액, 2 M Sulfate 완충 용액
NOXIF01	Nitrogen Oxide 전극 filling solution
5672520	내부의 Replacement Glass Sensor

◆ 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.