

Silver/Sulfide 전극 설명서

목 차

Introduction

기본 장치	2
준비 용액	2
전극의 준비과정 및 보관방법	
전극의 준비	3
전극의 보관방법	3
측정에 필요한 사항	
측정시 유의사항	4
시료의 조건	4
측정 단위	4
전극의 특성	
재현성	5
전극의 작동에 영향을 주는 요소	5
방해물질	5
착물형성	5
온도의 영향	5
전극의 감응	6
검출한계	6
pH 효과	7
전극의 수명	7
전극의 기울기 확인	7
pH/mV meter 이용	7
Ion meter 이용	8
측정방법	
직접 측정	9
Silver의 직접 측정	9
pH/mV meter 이용	9
Ion meter 이용	10
Sulfide의 직접 측정	10
pH/mV meter 이용	10
Ion meter 이용	11
pH/mV meter를 이용한 낮은 농도의 sulfide 측정	12
적정	13
Sulfide의 적정	13
Silver의 적정	14
낮은 농도의 chloride 적정	14
Indicator 적정	15
전극 이론	
전극의 작동	15
문제해결방법	
기본 요소	16
발생문제에 따른 문제 해결 방법	18
Silver/Sulfide 전극의 기본적인 특성	19
구매에 필요한 자료	19

1. Introduction

pHoenix Silver/Sulfide Ion Electrode는 수용액에서 silver와 sulfide 이온을 빠르고, 간단하며 정확히 경제적으로 측정하는데 이용된다. 두 이온은 silver sulfide의 불용성 때문에 용액에서 함께 존재하지 않는다. Cyanide의 간접 측정 혹은 적정에 의한 halide 이온의 측정을 silver/sulfide ion 전극으로 측정할 수 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
Gran's plot 종이 : 낮은 농도의 chloride 측정에 사용
3. 자석 교반기(magnetic stirrer) & 교반기용 자석 막대기(magnetic stirring bar)
4. pHoenix Silver/Sulfide Ion Electrode, Cat. No. AGS1501 (기준 전극 필요), 혹은 pHoenix Silver/Sulfide Ion Combination Glass Electrode, Cat. No. AGS1502, 혹은 pHoenix Silver/Sulfide Ion Combination Epoxy Electrode, Cat. No. AGS 1503.
pHoenix Filling Solution, Cat. No. R001015(AGS1502에 포함됨)
5. pHoenix Double Junction Reference Electrode, Cat. No. 5731429 (AGS1501과 사용)
내부 junction에 pHoenix Filling Solution, Cat. No. R001011과
외부 junction에 pHoenix Filling Solution, Cat. No. R001015.
6. pHoenix Polishing Paper, Cat. No. AS1507 (먼지나 부식된 전극의 membrane을 닦기 위해 필요)

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수. Sulfide 표준물질과 SAOB의 준비에 사용되는 물은 공기와 차단시킨다.

Silver ion 측정에 사용되는 용액

2. **pHoenix Ionic Strength Adjuster, 5M NaNO₃, Cat. No. AGSIS01.**
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 sodium nitrate, NaNO₃ 425 g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수로 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮고 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 거꾸로 흔들어준다.
3. **pHoenix Silver Standard, 0.1M AgNO₃, Cat. No. AGSAS01.**
제조 방법 : 가루로 된 silver nitrate는 150 °C 오븐에서 1시간 동안 건조시킨다. 1L flask에 증류수를 반정도 채우고 건조된 silver nitrate 16.99 g을 넣어 플라스크를 흔들어 녹인 후 증류수를 표시부분까지 채운다. 플라스크에 뚜껑을 덮고 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다. 용액을 갈색병에 넣어 완전히 밀폐시킨 후 어두운 곳에 저장한다.
4. **pHoenix Silver Standard, 1000 ppm, as Ag⁺, Cat. No. AGSAS02.**
제조 방법 : 위와 동일한 방법으로 하여 제조한다. Silver nitrate 1.57 g 사용.
5. **Chloride Titrant, 2.82x10⁻³M AgNO₃.**
제조 방법 : 위와 동일한 방법으로 제조한다. Silver nitrate 0.479 g 사용.

Sulfide ion 측정에 사용되는 용액

2. **pHoenix Sulfide Anti-Oxidant Buffer (SAOB), Cat. No. AGSIS02.**

이 용액의 색은 투명한 색과 yellow-brown 사이에 있어야 한다. 용액이 어두운 갈색으로 변화할 경우 산화되었으므로 사용할 수 없다. 완전히 마개를 한 병에 새로 준비한 SAOB를 보관한다.

제조 방법 : 1L volumetric flask에 반정도 증류수를 채우고 10 M NaOH 200 ml, ascorbic acid 35 g, 그리고 disodium EDTA 67 g을 넣어 고체가 완전히 용해될 때까지 흔들어서 녹인 후 증류수를 표시부분까지 채운다.

3. **pHoenix Lead Perchlorate Solution, 0.1M, Cat. No. PB2AS01.**

이 용액은 sulfide 표준용액의 적정에 사용된다.

4. **Sulfide** 표준용액

제조 방법 : 증류수 100 ml에 Na₂S·9H₂O 100 g을 넣어 흔들어서 녹인 후 완전히 밀폐된 병에 저장하여 후드에 하룻밤동안 놓아둔다(저장용 표준용액).

1L volumetric flask에 저장용 표준용액 10 ml를 넣고 SAOB 500 ml를 첨가한 후 증류수로 표시부분까지 채워 weekly sulfide 표준용액을 준비한다.

여기에서 농도, C는 표준용액 10 ml를 0.1M lead perchlorate로 적정하여 결정된다. Silver/Sulfide 이온 전극(그리고 기준전극)을 사용하여 종말점을 확인한다. 계산은 다음과 같다.

$$C = 3206(V_t/V_s)$$

where,

C = 농도(as ppm sulfide)

V_t = 종말점에서 적정 부피

V_s = 사용된 표준용액의 부피(10 ml)

다른 표준용액은 weekly 표준용액을 serial 희석하여 매일 새로 준비한다. 표준용액 10 ml를 100 ml volumetric flask에 넣어 SAOB 45 ml를 첨가한 후 증류수로 표시부분까지 희석하여 10배 희석용액을 준비한다.

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

전극의 준비

전극의 끝부분에 덮여있는 고무 뚜껑과 기준 전극의 filling 구멍을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극의 fill hole의 바로 아래 부분까지 filling solution을 채운다(막혀있는 기준전극을 사용할 때에는 이 과정을 생략).

전극에 연결한다.

전극의 보관방법

pHoenix Silver/Sulfide 전극은 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ silver(혹은 sulfide) 용액에 짧은 시간동안 보관한다. 만약 더 오랜 시간동안(2주 이상) 보관할 경우 전극의 sensing pellet을 세척하여 건조시킨 후, protective cap으로 membrane의 끝부분을 끼운다. 만약 filling solution을 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 외부 chamber)에서 filling solution을 버리고 filling hole 위에 고무를 삽입한다.

3. 측정시 유의사항

측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정이 가능하다. 1°C 온도차로 인해 2% 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. 모든 silver 시료와 silver 표준용액은 빛을 피해 보관해야 한다.
4. Sulfide 시료는 SAOB로 1:1 희석한다.
5. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
6. 전극감응이 느릴 경우 막에 침전물이 있다는 것을 나타낸다. 그러한 침전물을 polishing paper를 사용하여 제거한다. 전극의 감응을 참고한다.
7. 낮은 농도의 silver 측정에서는 plastic labware를 사용한다.
8. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질들을 준비한다.
9. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 있는지를 항상 확인한다. 공기방울이 membrane에 맺혀 있으면 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.

시료의 조건

모든 시료는 수용액이어야 하고 epoxy 전극을 용해시킬 수 있는 유기물질을 포함하지 않아야 한다. 유기 용매는 epoxy 전극의 몸체를 녹이거나 전극 몸체와 sensing crystal이 강하게 결합할 수 있다. 자주 측정하지 않을 경우, methanol, benzene, 혹은 acetone을 포함하는 용액도 사용 가능하다. 시료와 표준용액은 같은 온도(80°C 이하)에서 측정해야 한다.

Sulfide를 포함하는 시료는 HS^{-1} 과 H_2S 를 S^{-2} 로 전환시키기 위해 SAOB를 첨가해야 하고 silver를 포함하는 시료는 pH 8 이하로 맞춰 OH^{-1} 과의 반응을 피한다. Silver 시료는 필요하다면 1M HNO_3 로 산성화한다.

수은은 silver 시료에 존재하지 않으며 HgS 와 Hg_2S 가 불용성이기 때문에 수은은 sulfide 시료에도 존재하지 않는다. 다른 방해물질 또한 존재하지 않는다. 만약 존재한다면 방해물질과 전극의 감응에 설명된 방법을 이용하여 제거한다.

측정단위

Silver와 sulfide의 농도는 parts/million, equivalents/liter, moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측정된다. 표 1은 농도단위를 나타낸다.

표 1. 농도 단위 변환 factors

ppm S ⁻²	ppm Ag ⁺¹	N(S ⁻²)	M(Ag ⁺¹)
321.0	1079.0	2.00x10 ⁻²	1.00x10 ⁻²
100.0	---	6.23x10 ⁻³	3.12x10 ⁻³
32.1	108.0	2.00x10 ⁻³	1.00x10 ⁻³
---	100.0	1.84x10 ⁻³	9.27x10 ⁻⁴
3.2	10.8	2.00x10 ⁻⁴	1.00x10 ⁻⁴

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 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 불용성 salt(염)을 형성하는 이온이 높은 농도로 시료에 존재한다면 membrane에 침전될 것이다. 이러한 경우에 membrane을 닦아서 복구시킨다. Membrane을 닦는 방법은 전극의 감응을 확인한다.

모든 silver 시료는 mercury를 포함하지 않아야 한다. Sulfide 시료는 HgS와 Hg₂S의 높은 불용 때문에 mercury를 포함하지 않는다. 생물학적인 시료와 음식에서 단백질은 silver 이온을 측정하는데 방해작용을 한다. 그러나 이러한 단백질의 방해작용은 1M HNO₃를 이용하여 pH 2~3으로 용액을 산성화함으로써 제거할 수 있다.

2. 착물 형성

Sulfide 혹은 silver 이온의 전체 농도는 용액에서 착물을 이루거나 결합된 이온(C_c)과 free ions(C_f)로 구성된다.

$$C_t = C_f + C_c$$

전극은 단지 free ion에만 감응하기 때문에 용액 내에 착물을 형성하는 물질이 존재하면 이온의 측정 농도를 감소시킨다.

Silver 이온은 여러 화합물 특히 cyanide, thiosulfate, ammonia 그리고 EDTA 같은 킬레이트제와 물을 형성한다.

Sulfide 이온은 수소 이온(HS⁻¹과 H₂S)과 착물을 형성한다. Sulfide 이온은 sulfur(S₂⁻², S₃⁻², S₄⁻², etc.) 그리고 tin, arsenic, antimony ion과 용해성 착물을 형성한다.

3. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 서로 $\pm 1\%$ 이내에 있어야 한다. 전극이 용해도 평형에 의존하기 때문에 기준 전극 전위의 절대값은 온도에 따라서 천천히 변화한다. 극의 기울기는 Nernst equation에서 factor "S"로 나타내고 온도에 따라 변화한다. 표 2는 각 이온에 대해서 Nernst equation에서 "S" 값을 기록한 것이다.

표 2. 온도에 따른 전극의 기울기 값

온도 (°C)	S ⁻²	Ag ⁺¹
0	27.1	54.2
10	28.1	56.2
20	29.1	58.2
25	29.6	59.2
30	30.1	60.1
40	31.1	62.1
50	32.1	64.1

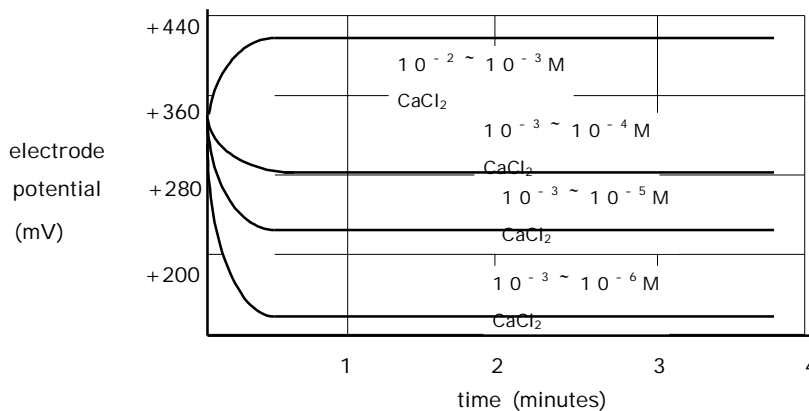
만약 온도의 변화가 발생한다면, 전극을 다시 보정해야 한다.

온도의 평형이 이루어졌을 경우, pHoenix Silver/Sulfide Ion Electrode에 대한 온도 범위는 0~80 °C이다. 만약 온도가 실온으로부터 상당히 떨어져 있다면 1시간까지 평형시간을 필요로 한다.

전극의 감응

Silver 농도의 변화에 대한 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 표시하여 57 mV/decade의 기울기의 일직선이 얻어진다(그림 2 참고). Sulfide 이온 또한 전극의 mV 전위를 sulfide 농도에 대해 표시하여 약 26 mV/decade의 기울기를 가진 일직선이 얻어진다(그림 3 참고).

그림 1. AgNO₃ 농도의 변화에 따른 전극의 감응 시간



전극 전위의 안정성이 99%에 도달하는데 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은 농도가 높은 용액에서 몇 초가 소요되고 검출 한계 부근에서는 몇 분까지 필요로 한다(그림1 참고).

전극의 기울기가 감소하거나 전위 값이 계속 한쪽으로 변화할 경우 전극의 membrane을 닦아줄 필요가 있다.

막(membrane)을 닦는 방법

1. Polishing paper를 사용할 경우, 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.

검출한계

순수한 silver nitrate 용액에서 높은 농도의 검출 한계는 1M이다. 다른 이온의 존재하에서 검출 한계는 1.0×10^{-1} M silver 이상이 된다. 그러나 이 검출 한계에 영향을 주는 두 가지 factor가 있다. 기준 전극에서 발생하는 liquid junction potential(액체 접촉 전위)과 salt(염)의 침전 효과가 이에 속한다. 어떠한 salt(염)는 높은 농도에서 전극의 membrane에 침전되어 이론적인 감응으로부터 편차가 발생한다. 이러한 경우에 시료를 1M과 1.0×10^{-1} M 사이로 희석하거나 4 혹은 5 중간 point에서 전극을 보정한다.

낮은 농도의 검출 한계는 전극 pellet의 용해도에 영향을 받는다. 낮은 농도의 sulfide와 silver에서 이론적인 감응과 실제감응을 비교하려면 그림1과 그림2를 참조한다.

pH 효과

Silver는 암모니아가 없는 염기성 용액에서 hydroxide(수산화) 이온과 반응하여 Ag_2O 침전물을 형성한다. 모든 용액을 약한 산성으로 유지하여 이러한 침전을 피할 수 있다. 만약 필요하다면, 1M HNO_3 를 이용하여 silver 용액의 pH를 8 미만으로 맞춘다.

수소 이온은 sulfide 이온과 착물을 형성하여 bisulfide 이온(HS^{-1})과 hydrogen sulfide (H_2S)가 형성된다. pH가 낮아짐에 따라서도 더 많은 양의 sulfide 이온이 착물을 형성한다. Free sulfide 이온(S^{-2})이 단지 강염기성의 용액에서만 존재하기 때문에, sulfide를 포함하는 모든 시료에서 SAOB를 사용함으로써 S^{-2} 이온의 농도가 일정하게 유지된다. 산성 영역에서 sulfide는 명백히 H_2S 형태로 존재하는 반면, pH 6 ~ 12에서는 거의 모든 sulfide가 HS^{-1} 형태로 존재한다.

전극의 수명

Silver/sulfide 전극은 보통 실험실에서 6달 정도 사용할 수 있다. 사용에 따라 작동 수명이 몇 달로 단축된다. 이때에 전극의 감응 시간은 증가할 것이고 보정곡선의 기울기는 감소하여 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

- Silver 표준용액 사용

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 0.1 M 혹은 1000 ppm silver 표준용액 1 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 첨가한다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다.

3. 피펫을 사용하여 위에서 사용된 동일한 silver 표준용액 10 ml를 앞에서 준비한 용액 (A)에 넣고 읽은 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
4. 두 기록사이의 차이를 결정한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 °C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 26 ± 2 mV의 차가 얻어진다. 만약 전위의 변화가 이 영역을 벗어날 경우 문제해결방법을 참고한다.

- Sulfide 저장용 용액 사용

1. 150 ml 비이커에 증류수 50 ml와 SAOB 50 ml를 넣어 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다(용액 A). Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
2. 피펫을 사용하여 weekly silver 표준용액 1 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 첨가한다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다.
3. 피펫을 사용하여 위에서 사용된 동일한 weekly silver 표준용액 10 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 넣고 meter의 읽은 값이 안정해지면 값을 기록한다.
4. 두 기록사이의 차이를 결정한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 °C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 26 ± 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

- Silver 표준용액을 사용

1. 0.1 M AgNO₃ 혹은 1000 ppm 저장용 표준용액으로 serial 희석 방법을 이용하여 농도가 10배로 변화하는 낮은 농도의 silver 표준용액을 준비한다.
2. 위에서 준비한 용액 중 농도가 낮은 표준용액 100 ml 와 ISA 2 ml를 150ml 비이커에 넣는다. 비이커를 자석교반기로 일정하게 저어주고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter가 농도 mode에 있는지를 확인한다.
3. Meter를 표준용액의 농도에 맞추고 meter 제조회사의 설명서에 따라서 이 값을 memory 상으로 고정시킨다.
4. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
5. 위에서 준비한 용액 중 농도가 큰 표준용액 100 ml와 ISA 2 ml를 150 ml 비이커에 넣어 자석교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어준 후 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
6. Meter를 표준용액의 농도에 맞추고 memory하여 값을 고정시킨다.
7. Meter 제조회사의 설명서에 따라서 전극의 기울기를 읽는다. 기울기가 90-100%이면 올바른 전극의 작동을 나타낸다. 만약 기울기가 이 영역 내에 있지 않다면 문제해결방법을 참고한다.

- Sulfide 저장용 용액을 사용

1. Weekly sulfide 표준용액으로 serial 희석방법을 이용하여 농도가 10배로 변화하는 다른 sulfide 표준용액을 준비한다.
2. 위에서 준비한 용액 중 농도가 낮은 표준용액 50 ml, SAOB 25 ml, 그리고 증류수 25 ml를 150ml 비이커에 넣는다. 용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.

3. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter가 농도 mode에 있는지를 확인한다.
4. Meter를 표준용액의 농도에 맞추고 meter 제조회사의 설명서에 따라서 이 값을 memory하여 고정시킨다.
5. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
6. 위에서 준비한 용액중 농도가 큰 표준용액 50 ml, SAOB 25 ml, 증류수 25 ml를 150ml 비이커에 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준 후 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
7. Meter를 표준용액의 농도에 맞추고 memory하여 값을 고정시킨다.
8. Meter 제조회사의 설명서에 따라서 전극의 기울기를 읽는다. 기울기가 90-100%이면 올바른 전극의 작동을 나타낸다. 만약 기울기가 이 영역 내에 있지 않다면 문제해결방법 란을 본다.

※ 이스택의 **Ion meter**를 이용할 경우 기기 설명서에 적혀진 보정방법을 이용하여 기울기를 확인한다.

5. 측정 방법

직접 측정

직접 측정은 많은 시료를 하나의 meter만 가지고 측정할 수 있는 가장 간단한 방법이다.

시료와 표준용액의 이온세기는 모든 sulfide 용액에 대해서는 SAOB로 맞추고 모든 silver 용액에 대해서는 ISA로 맞추므로써 같아진다. 시료와 표준용액의 온도는 같아야 한다.

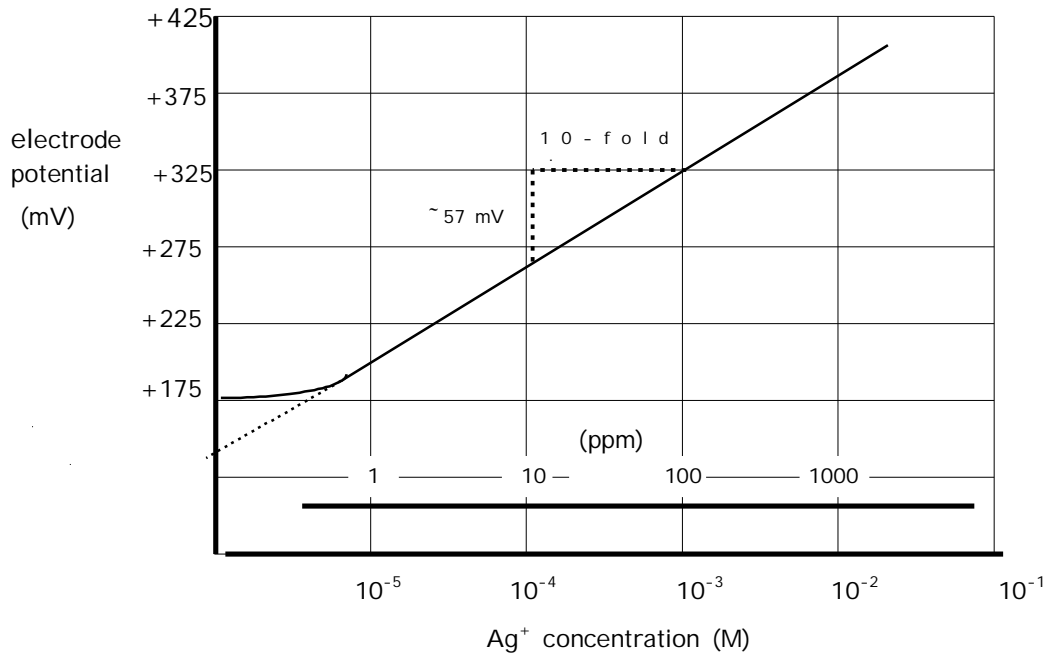
Silver | 직접 측정(*측정하는 동안에도 용액을 교반기로 계속 저어준다.)

; 직접측정에는 pH/mV meter를 이용하는 경우와 Ion meter를 이용하는 경우 두 가지가 있다.

1. pH/mV meter 이용

1. 0.1M 혹은 1000 ppm의 저장 표준용액을 serial 희석하여 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 혹은 100, 10 ppm silver 표준용액을 준비한다. 표준용액 100 ml당 ISA 2 ml를 첨가한다. 만약 시료가 0.1M 이상의 이온세기를 가진다면 시료와 비슷한 조성의 표준용액을 준비한다.
2. 위에서 희석한 용액중 농도가 가장 낮은 용액(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. 중간 농도의 용액(10^{-3} M 혹은 100 ppm)을 자석교반기로 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 값을 기록한다.

그림 2. Silver 전극의 보정곡선



- 가장 농도가 큰 용액(10^{-2} M 혹은 1000 ppm)을 자석교반기로 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 변화에 따른 mV(세로 축)를 표시하여 그래프를 그린다. 1.0×10^{-6} M 혹은 0.2 ppm 이하로 보정곡선을 연장하여 그린다. 그림 2는 일반적인 보정곡선이다. 곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형 부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형 부분에서는 직접 측정 방법을 이용하고 비선형 부분에서는 낮은 농도의 측정방법을 따른다.
- 150 ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 비이커를 자석교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter에 표시되는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 직접 농도를 직접 구한다.
- 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 위의 2~5 단계를 반복하여 실행한다.

2. Ion meter 이용

- 0.1 M, 1000 ppm silver 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 silver 표준용액을 2가지 준비한다. 위의 150 ml 비이커를 두 개 준비하여 표준용액 100 ml를 각각 넣고 ISA 2 ml를 각각에 첨가한다.
- 위에서 준비된 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인한다.
- 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
- Meter를 silver 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
- 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다.

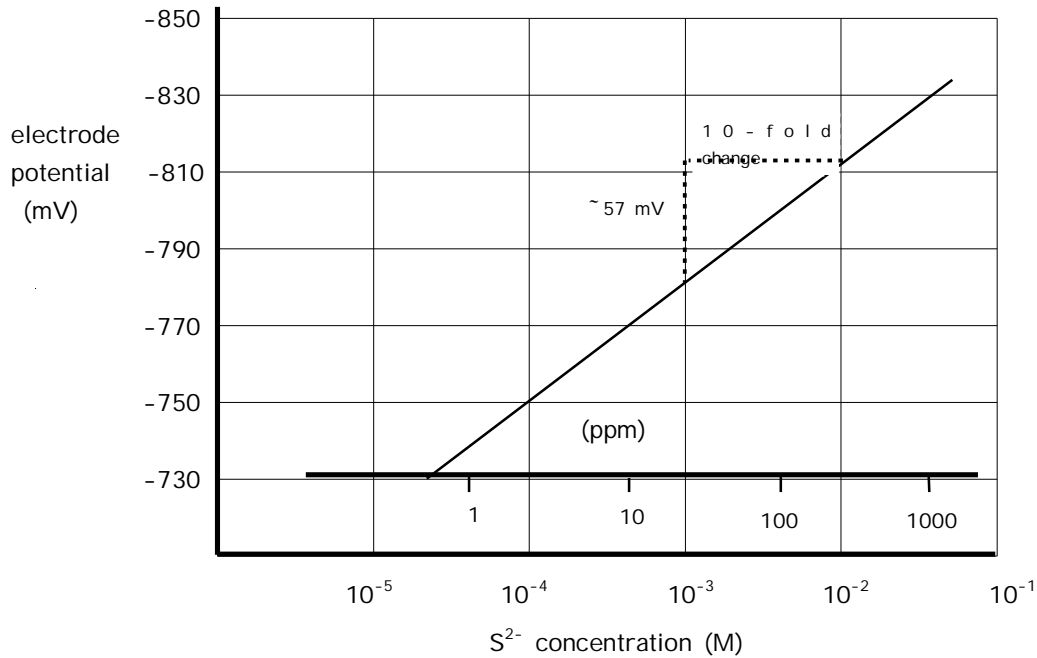
6. 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
7. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
8. Meter를 silver 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
9. 낮은 농도의 시료를 측정할 경우에, 세척하여 건조시킨 전극을 증류수 100 ml와 ISA 2 ml를 포함하는 용액에 넣어 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕 값을 고정시킨다.
10. 150 ml 비이커에 시료 100 ml와 ISA 2 ml를 넣고 자석교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 읽는 값이 안정해지면 meter display로부터 직접 농도를 구한다.
11. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 온도(실온)의 변화가 없다는 가정 하에 위의 2-8(2-9) 단계를 반복하여 실행한다. Meter를 매일 재 보정한다.

Sulfide | 직접 측정

1. pH/mV meter 이용

1. Weekly sulfide 표준용액을 serial 희석하여 3가지 sulfide 표준용액을 준비한다. 3개의 비이커(150ml)를 준비하여 표준용액 50ml, SAOB 25ml 그리고 증류수 25 ml를 넣는다.
2. 위 용액 중 가장 묽은 용액을 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 있는지 확인한 후 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정되면 그 값을 기록한다.
3. 위에서 준비한 용액 중 중간 농도의 sulfide 표준용액을 자석교반기로 일정하게 저어준다. 전극을 증류수로 세척한 후 건조시켜 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정되면 값을 기록한다.
4. 농도가 가장 큰 sulfide 표준용액을 자석교반기로 일정하게 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정되면 값을 기록한다.
5. 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따른 mV(세로 축)를 표시하여 보정곡선을 얻는다. 그림 3은 일반적인 보정곡선이다. 곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형 부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형 부분에서는 직접 측정 방법을 이용하고 비선형 부분에서는 낮은 농도의 측정방법을 따른다.

그림 3. Sulfide 전극의 보정곡선



- 150 ml 비이커에 sulfide 시료 50 ml, SAOB 25 ml, 그리고 증류수 25 ml를 넣고 용액을 교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 직접 농도를 직접 구한다.
- 전극을 2시간마다 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

- Weekly sulfide 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 sulfide 표준용액을 2가지 준비한다. 150 ml 비이커 두 개에 준비한 sulfide 시료 50 ml, SAOB 25 ml, 그리고 증류수 25 ml를 넣는다.
- 위에서 준비한 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode에 있는지를 확인한다.
- 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
- Meter를 sulfide 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
- 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다(blot dry).
- 위에서 준비한 두 표준용액 중 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
- 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
- Meter를 sulfide 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
- 낮은 농도의 시료를 측정할 경우에, 세척하여 건조시킨 전극을 증류수 50 ml와 SAOB 25 ml를 포함하는 용액에 넣어 meter의 읽는 값이 안정되면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕 값을 고정시킨다.

10. 150 ml 비이커에 시료 50 ml, 증류수 50 ml와 SAOB 25 ml를 넣고 교반기로 저어준다.
11. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter display로부터 직접 농도를 구한다.
12. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 온도(실온)의 변화가 없다는 가정 하에 첫 번째 표준용액에 전극의 끝부분을 넣는다. 읽는 값이 안정해지면 위의 단계 4에서 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.

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

낮은 농도의 Silver 측정 ; pH/mV meter 이용

이 방법은 이온세기가 1.0×10^{-2} M 이하의 용액에서 이용된다. 만약 용액의 이온세기가 이보다 높으나 silver의 농도가 낮다면 시료와 비슷한 조성의 보정용액을 준비하는 것을 제외하고 같은 방법을 이용한다.

1. ISA 1 ml를 증류수 100 ml로 희석한다. 이 낮은 농도의 ISA($1.0M NaNO_3$)를 각 시료 100 ml에 낮은 농도의 ISA 1 ml 비율로 첨가한다.
기본 이온세기는 $1.0 \times 10^{-2}M$ 이다.
2. 0.1M 표준용액 1 ml를 1L로 희석하여 $1.0 \times 10^{-4}M$ 표준용액을 준비한다. 혹은 1000 ppm 표준용액 1 ml를 100 ml로 희석하여 10 ppm 표준용액을 준비한다. 표준용액은 매일 새로 준비한다.
3. 100 ml volumetric flask에 증류수 100 ml와 위에서 준비한 낮은 농도의 ISA 1 ml를 넣고 증류수로 표시부분까지 채운다. 이 용액을 150 ml 비이커에 옮기고 교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다.

표 3. 낮은 농도의 potassium 측정에 대한 단계별 보정곡선

단계	피펫	첨가 부피(ml)	농도	
			M	ppm
1	A	0.1	1.0×10^{-7}	0.01
2	A	0.1	2.0×10^{-7}	0.02
3	A	0.2	4.0×10^{-7}	0.04
4	A	0.2	6.0×10^{-7}	0.06
5	A	0.4	9.9×10^{-7}	0.10
6	B	2.0	2.9×10^{-6}	0.29
7	B	2.0	4.8×10^{-6}	0.48

피펫 A = 1 ml graduated pipet

피펫 B = 2 ml pipet

용액 : 위의 단계 3에서 준비된 것과 같이 증류수 100 ml와 낮은 농도의 ISA 1ml에 1×10^{-4} M 혹은 10 ppm 표준용액을 첨가한다.

4. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter가 mV mode로 되어있는지를 확인한다.
5. $1.0 \times 10^{-4}M$ 혹은 10 ppm 표준용액을 첨가한다. 표 3을 참고한다.
6. Meter의 읽는 값이 안정화된 후, 그 값을 기록한다.
7. 그림 2에서와 같이 농도(가로 축-로그형태)에 대한 전극전위, mV(세로축)를

- semi-logarithmic graph 종이에 표시하여 보정곡선을 얻는다.
- 전극을 증류수로 세척한 후 건조시킨다.
 - 150 ml 비이커에 시료 100 ml를 넣고 낮은 농도의 ISA 1 ml를 첨가하여 교반기로 저어준다. 전극을 세척한 후 용액에 끝부분을 넣는다.
 - Meter에 표시되는 mV 값이 안정되면 값을 기록한다. 낮은 농도의 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.
 - 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로이 준비한다. 1~2시간마다 위의 2~7 단계를 반복하여 보정곡선을 확인한다.

적정

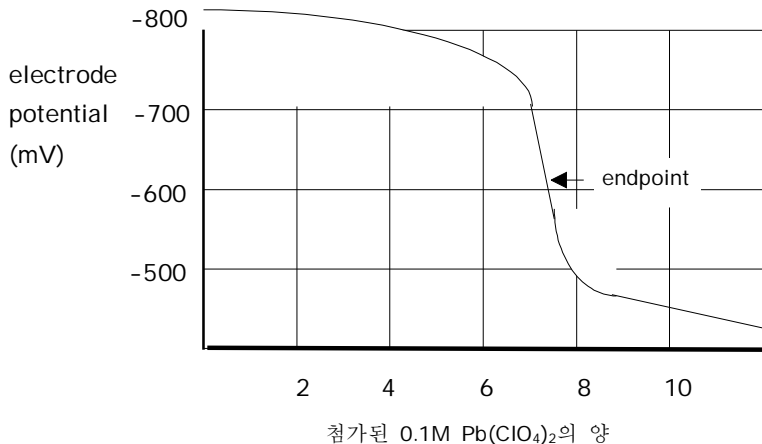
적정은 전체 sulfide 혹은 전체 silver의 농도를 매우 정확히 측정한다. 이 방법은 종말점 검출기로써 전극을 이용한다. 또한 이 전극을 halide 농도를 결정하는데 이용할 수 있다.

Sulfide | 적정

이 방법에서 sulfide 시료의 최소 농도는 $1.0 \times 10^{-5} M$ 이다. 이 적정에 이용되는 titrant는 lead perchlorate 표준용액이다.

- pHoenix Lead Perchlorate Solution, 0.1M, Cat. No. PB2AS01를 사용하여 예상되는 시료의 농도와 같은 농도로 약 10-20 배 희석하여 lead titrant를 준비한다.
- 150 ml 비이커에 시료 25 ml를 넣고 SAOB 25 ml로 희석한다. 교반기로 저어주고 전극을 용액에 넣는다.

그림 4. 0.03M sulfide 25 ml를 0.1M $Pb(ClO_4)_2$ 로 적정한 적정 곡선



- 10 ml 뷰렛을 사용하여 0.5-1.0 ml씩 titrant를 첨가한다. 첨가된 titrant의 부피에 따라 변화되는 mV 값을 기록한다.
- 선형 그래프 종이를 사용하여 부피(X-축)에 따른 mV(Y-축)의 변화를 그린다. 종말점은 그림 4에서와 같이 적정 곡선에서 기울기의 변화가 가장 큰 지점에 의해 결정된다.
- 시료의 농도(C_s)는 SAOB로 희석하기 전에 계산한다.

$$C_s = (V_t/V_s) C_t$$

where,

V_s = 희석하기 전 시료의 부피 (25 ml)

V_t = 종말점에서의 적정 부피

C_t = 적정 농도(M)

Silver | 적정

pHoenix Silver/Sulfide Ion Electrode는 silver 표준용액을 halide 표준용액으로 적정할 때 종말점을 정확히 검출한다. 또한 이 전극은 silver 표준용액으로 halide 용액을 적정할 경우에도 사용된다. 이 방법에서 silver 시료의 최소 농도는 약 $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 이고 halide 적정에서도 최소농도는 같다.

조금 농도가 큰 시료를 적정하여 모은 data는 Gran's Plot technique를 사용하여 그래프로 그릴 수 있다.

1. Silver 적정을 할 경우에 pHoenix Sodium Chloride Solution, 0.1M NaCl, Cat. No. NA0AS01을, halide 적정에 대해서 0.1M silver 표준용액을 희석하여 시료의 예상 농도에 10-20 배인 titrant를 준비한다.
2. 150 ml 비이커에 시료 50 ml를 넣고 자석교반기로 용액을 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
3. 10 ml 뷰렛을 사용하여 0.5-1.0 ml씩 titrant를 첨가한다. mV 전위의 변화가 증가하게 되면 0.1-0.2 ml씩 첨가한다. mV 값이 0.5-1.0 ml씩 첨가하였을 때에도 변화가 거의 나타나지 않을 때까지 titrant를 계속해서 첨가하여 titrant의 첨가 부피에 따라 변화되는 mV 값을 기록한다.
4. 선형 그래프 용지를 사용하여 부피(x-축) 변화에 따른 mV 값(y-축)을 표시하여 그래프를 그린다. 종말점은 그림 3에서와 같이 적정 곡선에서 기울기가 가장 큰 지점이다.
5. 시료의 농도(C_s)는 다음과 같이 계산한다.

$$C_s \cdot V_s = V_t \cdot C_t$$

$$C_s = (V_t / V_s) C_t$$

where,

V_s = 시료의 부피 (50 ml)

V_t = 종말점에서의 적정 부피

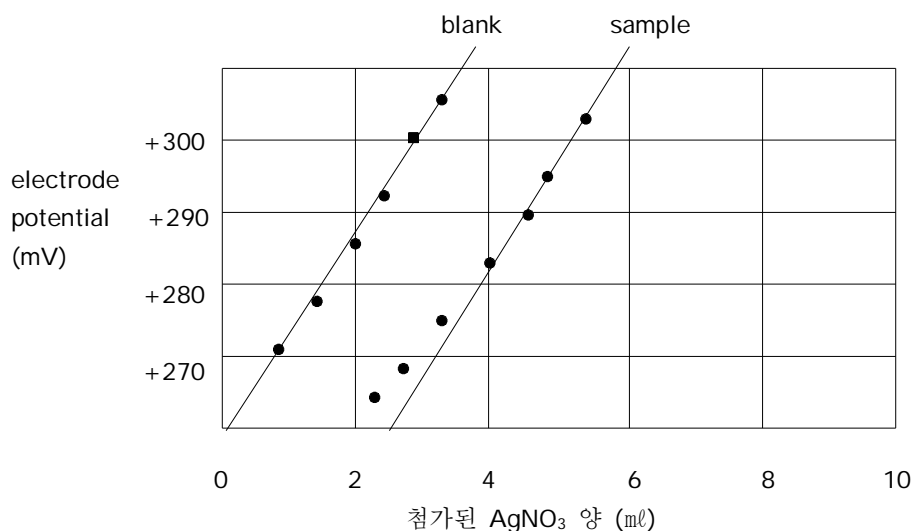
C_t = 적정 농도(M)

낮은 농도의 chloride 적정

$1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 혹은 5 ppm이하의 chloride 시료는 silver chloride의 용해도의 한계를 넘지 못하기 때문에 보통 방법으로 적정할 수 없다.

1. 표준 ISA 20 ml를 증류수 100 ml까지 희석시킨다. 희석한 낮은 농도의 ISA(1.0M NaNO_3) 1 ml를 시료 100 ml에 첨가한다.
이로써 ionic strength는 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 로 맞춰진다.
2. 150 ml 비이커에 증류수 100 ml와 위(1)에서 준비한 낮은 농도의 ISA 1 ml를 넣어 자석교반기로 일정하게 저어준다.
3. 앞부분의 준비용액에 언급된 낮은 농도의 chloride titrant($2.82 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$)를 10 ml 뷰렛에 넣어 준비한다.
4. 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
5. Titrant 1 ml를 첨가하여 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다. 이 과정을 4번 이상 반복한다.
6. Gran's Plot paper를 사용하여 다음과 같이 값을 기록한다.
 - a) 가로축은 적정 부피를 기록한다. 축을 1 ml씩 나눈다.
 - b) 세로축은 mV를 기록하고 축을 5 ml씩 나눈다. 각 축은 titrant가 5 ml 첨가된 후 얻어진 mV 값이 그래프의 상단에 위치하도록 그려야 한다.
7. 각 점을 통하는 일직선을 그리고, 이 선은 0 ml에서 가로축과 교차하여야 한다(그림 5 참고).

그림 5. Silver electrode를 이용하여 chloride 시료와 AgNO₃의 적정에 대한 Gran's plot



8. 150 ml 비이커에 시료 100 ml를 넣고 위(1)에서 준비한 낮은 농도의 ISA 1 ml를 첨가하여 자석교반기로 일정하게 저어준다.
9. 위의 단계 3에서 언급된 낮은 농도의 chloride titrant 10 ml를 뷰렛에 넣어 준비한다.
10. mV 값이 위의 단계 5에서 처음 1 ml 첨가 후 기록된 값과 거의 같아질 때까지 titrant를 시료에 천천히 첨가한다. mV 값과 첨가된 titrant의 양을 기록한다.
11. Titrant를 1 ml씩 첨가하고 mV 읽는 값이 위의 단계 5에서 기록된 가장 높은 mV 값에 접근할 때까지 첨가된 titrant의 전체부피에 따른 mV 값을 기록한다.
12. Gran's Plot paper를 사용하여 전체부피에 따라 변화되는 mV 값을 표시하여 그래프를 그린다. 가능한 한 많은 점을 통하는 일직선을 그리고 가로축까지 선을 연장한다. 부피의 절편 값은 chloride 농도(ppm)와 같다.

Indicator 적정

낮은 농도의 cyanide를 측정하는 특별한 방법이다. Silver/sulfide 전극은 0.03 ppm 이하의 cyanide를 측정할 수 있다.

6. 전극 이론

전극의 작동

pHoenix Silver/Sulfide 이온 전극은 epoxy나 glass 몸체와 결합된 silver sulfide crystal membrane으로 구성된다. Membrane이 sulfide 혹은 silver 이온을 포함하는 용액과 접촉할 때 전극 전위는 membrane을 통해서 발생한다. 이 전극의 전위는 pH/mV meter나 ion meter를 이용하여 일정한 기준전위에 대하여 측정된다. 측정된 전위에 해당하는 sulfide 혹은 silver 이온의 농도는 Nernst equation에 의해 설명된다.

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

where :

E = 측정된 전극 전위

E₀ = 기준 전위(상수)

S = 전극의 기울기 (sulfide 경우 -26 mV/decade, silver의 경우 +57 mV)

X = 용액에서 sulfide 혹은 silver 이온의 농도

활동도, X는 용액 내에서 free 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

Σ = 용액내의 모든 이온의 합

감지되는 이온의 농도와 관계하여 이온세기가 일정하면서 높은 경우, 활동도 계수(γ)는 일정하고 활동도(X)는 농도에 직접적으로 비례한다.

이온 세기를 일정하면서 높은 값으로 유지하기 위해서 ionic strength adjuster (ISA)를 시료와 표준용액에 넣어준다. Sulfide에 대해 적합한 용액은 SAOB이다. SAOB는 산화를 방지하고 수소 이온으로부터 sulfide이온을 자유롭게 할 뿐 아니라 이온세기를 맞추는데 이용된다. Silver에 대해서 적합한 ISA는 NaNO_3 이다. 이 용액 이외에 다른 용액은 용액에 포함되는 이온이 sulfide 혹은 silver 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 되거나 액체 접촉 전위로 인해 변화되는 이 전위는 측정된 전극 전위에서 오차로 나타날 것이다.

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

강산($\text{pH}=0 \sim 2$)과 강염기($\text{pH}=12 \sim 14$) 용액을 측정하는 경우에 특별한 문제가 따른다. 시료의 수소이온과 hydroxide(수산화) 이온의 이동도(mobility)가 높기 때문에 salt(염)의 농도에 따른 접촉 전위의 영향을 제거하기가 불가능하다. 이러한 경우에는 시료와 같은 pH 영역에서 전극을 보정하거나 이온측정에 알려진 increment 측정을 사용한다.

7. 문제해결 방법

기본 요소

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

1. Meter

Meter는 오차의 요인을 제거할 수 있는 가장 기본적인 구성성분이다. 대부분의 meter는 설명서에 있는 방법 확인하는 기구로 제공되고 문제해결을 위해 필요하다. 앞에서 설명된 방법을 고려하여 지시된 바와 같이 meter가 작동하는지 그리고 모든 단계에서 안정한지를 확인한다.

2. Glassware (비이커, 피펫, 뷰렛 등등)

정확한 측정을 하기 위해서는 glassware가 항상 깨끗해야 한다. Glassware는 순한 세척제로 깨끗이 닦아 증류수로 세척하여 완전히 건조시킨다.

3. 전극

전극의 기울기 확인에 설명된 방법을 이용하여 전극을 확인한다.

1. 전극의 기울기를 확인할 때 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 silver/sulfide 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 ISA를 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 수학적 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	요인	문제해결방법
Meter에 표시되는 값이 영역을 벗어남	meter의 결함	meter 설명서를 참조한다.
	전극의 결함	전극의 작동 란을 확인한다.
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 filling solution으로 채워지지 않음	Reference filling solution을 다시 채운다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극이 용액에 떨어져 있지 않음	전극을 용액에 넣는다.
Meter에 표시되는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	meter의 결함	meter 설명서를 참고하여 확인한다.
	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.	전극을 silver 혹은 sulfide 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.
	전극이 착물을 형성하는 물질에 노출되어 있다.	착물형성 란을 확인한다.
	적합하지 않은 내부 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.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극이 착물을 형성하는 물질에 노출되어 있다.	착물형성 란을 확인한다.

발생 문제	요인	문제해결방법
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.
	잘못된 표시	mV 값이 정확히 표시되어 있는지를 확인한다.
	표준용액이 맞지 않음	표준용액을 다시 준비한다.
	잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. $1 \times 10^{-3} \text{M} = 32.1 \text{ ppm as S}^{-2}$ $= 2.0 \times 10^{-3} \text{ N(S}^{-2})$; $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ $= 108 \text{ ppm Ag}^{+1}$
	시료내에 착물을 형성하는 물질이 포함되어 있다.	착물형성 란을 확인한다

8. Silver/Sulfide 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : 1M ~ 1.0×10^{-7} M sulfide (32,000 ~ 0.003 ppm)

1M ~ 1.0×10^{-7} M silver (108,000 ~ 0.01 ppm)

pH 범위 : 2 ~ 12

온도 범위 : 0 ~ 80 °C

저항 : < 1 MΩ

재현성 : ± 2%

크기 : 길이 - 110 mm

지름 - 12 mm

케이블 길이 : 1 m

보관 : 유기 용매를 포함하지 않는 수용액에 보관한다.

9. 구매에 필요한 자료

P/N	설명
AGS1501	Silver/Sulfide Ion Electrode, mono(reference electrode necessary), epoxy body
AGS1502	Silver/Sulfide Ion Electrode, combination, glass body
AGS1503	Silver/Sulfide Ion Electrode, combination, epoxy body
5731429	Reference Electrode, double junction, sleeve, epoxy body, for use with the AGS1501.
AGSAS01	Silver Standard, 0.1M AgNO ₃
AGSAS02	Silver Standard, 1000 ppm AgNO ₃
AGSIS01	Silver Ionic Strength Adjuster(ISA), 5M NaNO ₃
AGSIS02	Sulfide Anti-Oxidant Buffer (SAOB)
R001011	Reference Electrode Filling Solution, 4M KCl/Ag ⁺ , for the 5731429 inner chamber
R001015	Reference Electrode Filling Solution, 1M KNO ₃ for the 5731429 outer chamber and AGS1502 electrode
R001046	Electrode Filling Solution, 1M KNO ₃ /0.1M KCl, for the AGS1503 electrode
AGS1507	Polishing paper for the Silver/Sulfide 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 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.