

Water Hardness

전극 설명서

목 차

Introduction	
기본장치	2
준비용액	2
전극의 준비방법 및 보관방법	
전극의 준비	3
전극의 보관방법	3
측정시 유의사항	
측정시 유의사항	3
시료의 조건	4
측정 단위	4
전극의 특성	
재현성	4
전극의 작동에 영향을 주는 요소	4
방해물질	4
온도의 영향	5
전극의 감응	5
검출한계	6
착물형성 및 침전	6
pH 효과	6
전극의 수명	6
전극의 기울기 확인	6
pH/mV meter 이용	6
Ion meter 이용	7
측정방법	
직접 측정	7
Water Hardness의 직접 측정	7
pH/mV meter 이용	8
Ion meter 이용	9
pH/mV meter를 이용한 낮은 농도의 water hardness 측정	10
Ion meter를 이용한 낮은 농도의 water hardness 측정	10
전극 이론	
전극의 작동	10
문제해결방법	
기본 요소	12
발생문제에 따른 문제 해결 방법	13
Water Hardness 전극의 기본적인 특성	14
구매에 필요한 자료	14

1. Introduction

pHoenix Water Hardness Electrode는 수용액에서 water hardness(전체 calcium과 magnesium)을 빠르고, 간단하며 정확히 경제적으로 측정하는데 이용된다.

Water hardness는 보통 지방산의 알칼리 금속염으로 침전할 수 있는 물의 capacity를 측정한다. 이 알칼리 금속염은 칼슘이나 마그네슘 이온으로 침전된다. 다른 다가 양이온들은 알칼리 금속염으로 침전하지만 종종 유기물질과 착물 형태로 존재하고 이러한 양이온들은 water hardness의 측정을 어렵게 한다. Total hardness는 칼슘과 마그네슘 농도의 합이다. 단위[moles/liter]

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 Water Hardness Electrode, Cat. No. WHA1501(기준 전극 필요),
pHoenix Water Hardness Combination Glass Electrode, Cat. No. WHA1502,
혹은 pHoenix Water Hardness Combination Epoxy Electrode, Cat. No. WHA1503.
5. pHoenix Single Junction Reference Electrode, Cat. No. 5731428과
pHoenix Filling solution, Cat. No. R001011

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. pHoenix Water Hardness Standard, 0.1M CaCl₂, Cat. No. WHAAS01.
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 calcium chloride(CaCl₂·2H₂O) 14.7g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수로 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어 준다.
3. pHoenix Water Hardness Standard, 1000 ppm Ca⁺², Cat. No. WHAAS02.
제조 방법 : Calcium chloride(CaCl₂·2H₂O) 3.67g으로 위와 동일한 방법으로 제조한다.
4. pHoenix Calcium Standard, 100 ppm Ca²⁺ as CaCO₃, Cat. No. WHAAS03.
제조 방법 : Calcium chloride(CaCl₂·2H₂O) 0.15g으로 위와 동일한 방법으로 제조한다.
5. pHoenix Ionic Strength Adjuster (ISA), 4 M KCl, Cat. No. WHAIS01.
제조 방법 : Potassium chloride (KCl) 298 g으로 위와 동일한 방법으로 제조한다.
6. pHoenix Acid pH Adjustment Solution, 1M HCl.
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채우고 sodium hydroxide pellets 40 g을 넣어 위와 동일하게 제조한다.
7. pHoenix Alkaline pH Adjustment Solution, 1M NaOH.
제조 방법 : Sodium hydroxide pellets 40 g을 위와 동일한 방법으로 제조한다.

Ionic Strength Adjuster(ISA)를 사용하는 이유;

측정된 전위에 해당하는 이온의 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 준비방법 및 보관방법

전극 준비

전극의 끝부분에 덮여있는 고무 뚜껑과 기준 전극의 filling 구멍을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극을 전극과 같이 제공된 filling solution으로 fill hole의 바로 아래 부분까지 채운다. Calcium전극의 membrane 아래에 생긴 공기방울을 제거하기 위해 진료소에서 온도계를 사용할 때와 같은 방법으로 전극을 아래쪽으로 천천히 흔들어준다. 전극을 처음 사용하거나 오랜 시간 보관한 후에 사용할 경우에는 30분 동안 calcium 표준용액에 calcium membrane을 넣어둔다. 전극은 사용하기 바로 전에 준비한다.

전극을 meter에 연결한다.

전극의 보관방법

pHoenix Water Hardness 전극을 짧은 시간동안 보관할 경우, $1 \times 10^{-2}M$ 칼슘 표준용액에 보관한다. 3주 이상 보관할 경우, water hardness membrane을 세척하여 건조시킨 후 전극의 끝에 뚜껑(protective cap)을 끼운다. Filling solution을 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 바깥 부분)에서 filling solution을 빼고 filling hole까지 고무를 끼운다.

3. 측정시 유의사항

1. Sensing membrane은 보통 물을 빨아들이는 관에 많은 영향을 받고 우윳빛으로 나타난다.
2. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정이 가능하다.
3. 정확한 측정을 위해서 일정한 속도로 저어준다. 자석교반기는 용액의 온도를 변화시키기에 충분한 열이 발생되므로 비이커와 교반기 사이에 스티로폼 같은 절연체를 넣어 이러한 영향을 제거한다.
4. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다. Sensing membrane을 닦거나 문지르지 않는다.
5. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 없는지를 항상 확인한다. 만약 공기방울이 맺혀있을 경우 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.
6. 전극 membrane의 표면이 오염되었을 경우 전극의 감응이 느리다. 이러한 경우에 약5분 동안 전극을 증류수에 담가놓는다. Membrane을 세척하여 약 5분 동안 희석시킨 표준용액에 다시 넣어둔다.
7. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질을 준비한다.
8. 농도가 큰 시료(0.1M 이상)의 경우 측정하기 전에 희석한다.
9. 2시간마다 재보정한다.

시료의 조건

시료와 표준용액은 같은 온도에서 측정해야 한다. 온도의 1℃차이로 약 4%의 오차가 생긴다. 측정온도는 보통 40℃보다 낮아야하고 모든 시료와 표준용액은 수용액 상태이어야 하며 또한 시료나 표준용액은 유기용매를 포함하지 않아야 한다.

시료용액을 NaOH나 HCl로 pH 5 ~ 10을 맞춘다.

측정단위

Water Hardness 농도는 parts/million as calcium, parts/million as CaCO₃, moles/liter, 혹은 다른

농도 단위로 측정된다.

표 1. 농도 단위 변환 요소

ppm Ca ⁺²	ppm CaCO ₃	moles/liter	grains/gal
4.01	10.0	1.0x10 ⁻⁴	0.6
10.00	24.9	2.5x10 ⁻⁴	1.4
70.60	176.0	1.8x10 ⁻³	10.0

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극측정을 ± 4%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

표2에 기록되어 있는 양이온이 만약 많은 양으로 존재할 경우, water hardness 전극을 사용할 때 측정을 방해하여 오차를 발생시킬 뿐 아니라 전극의 drift에 대한 요인이 된다.

기록되어 있는 이온으로부터 큰 방해를 받을 경우 전극의 drift가 발생하고 감응이 느려진다. 이러한 경우에 전극을 증류수에 5분 동안 그리고 calcium 표준용액에 5분 동안 넣어둔다.

표 2. 칼슘 혹은 마그네슘의 양에 따라서 10% 오차를 발생시키는 방해물질의 농도

방해물질(moles/liter)	10 ⁻² M	10 ⁻³ M	10 ⁻⁴ M
Zn ⁺²	3.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁶
Ba ⁺²	6.0x10 ⁻³	6.0x10 ⁻⁴	6.0x10 ⁻⁵
K ⁺¹	3.0x10 ⁻¹	1.0x10 ⁻¹	3.0x10 ⁻²
Na ⁺¹	8.0x10 ⁻²	3.0x10 ⁻²	8.0x10 ⁻³
Ni ⁺²	1.0x10 ⁻³	1.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ⁻⁵
Cu ⁺²	3.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁵	3.0x10 ⁻⁶
Fe ⁺²	6.0x10 ⁻⁴	6.0x10 ⁻⁵	6.0x10 ⁻⁶
Sr ⁺²	4.0x10 ⁻³	4.0x10 ⁻⁴	4.0x10 ⁻⁵

2. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 같은 온도로 유지되어야 한다. 1×10^{-3} M 용액일 경우에 1°C 변화로 4% 오차가 발생한다.

표 3. 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

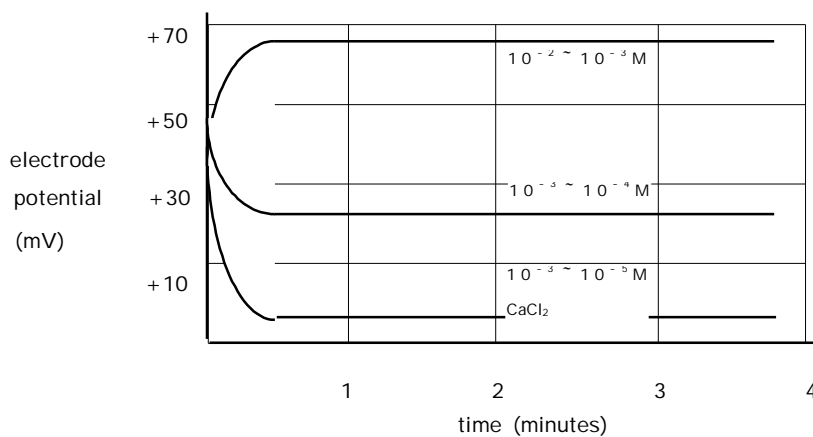
만약 온도의 평형이 이루어졌다면, water hardness 전극은 $0-40^\circ\text{C}$ 온도에서 사용할 수 있다. 실온과 매우 다른 온도에서 측정할 경우에 1시간 정도의 평형 시간을 필요로 하기 때문에 실온에서의 측정이 가장 적합하다.

전극의 감응

칼슘/마그네슘 농도에 대한 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 표시하여 25 mV/decade의 기울기의 일직선을 얻는다(그림 2 참고).

전극 전위의 안정성이 99%에 도달하는데 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은 1×10^{-4} M 이상의 calcium 농도에서는 1분 이내이고 검출한계 부근에서는 몇 분이 소요된다. 그림1을 참고한다.

그림 1. CaCl_2 농도에 따른 전극의 감응시간



검출 한계

순수한 calcium/magnesium chloride 용액에서 전극의 검출한계는 용액의 농도가 1M 이상일 경우이다. 그러나 순수한 용액에 다른 이온이 존재한다면 용액의 농도가 $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ 이상에서 검출한계를 보인다. 기준전극에서 발생하는 액체 접촉 전위와 염의 추출 효과의 가능성이 검출한계에 영향을 준다. 어떠한 염은 높은 농도로 존재할 때 전극의 membrane에 추출된다. 이러한 현상은 이론적인 감응으로부터 편차의 요인이 되므로 $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ 과 1M 사이의 시료를 측정하기 위해서 4 혹은 5 중간 point에서 전극을 보정하거나 시료를 희석한다.

낮은 농도의 검출한계는 전극의 감지하는 부분에서 ion exchanger의 낮은 용해도에 의해 영향을 받는다. 그림 2는 낮은 농도의 calcium chloride에서 실제 감응과 이론적인 감응을 비교하여 보여준다.

착물 형성 및 침전

Sulfate, bicarbonate, 그리고 carbonate는 칼슘 혹은 마그네슘 이온과 착물을 형성하는 물질이다. 칼슘/마그네슘이온의 농도, 착물 이온의 농도, 용액의 pH, 그리고 용액의 전체 이온세기는 착물 형성 정도를 결정한다. 착물 형성은 free 칼슘/마그네슘 이온 농도를 감소시키고 전극은 free 칼슘 이온에만 감응하기 때문에 정확한 값을 얻을 수 없다.

CaSO_4 와 MgSO_4 형성을 피하기 위해서, sulfate의 농도는 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ (50 ppm)보다 낮아야 한다. 그리고 용액의 pH가 7보다 낮아야 CaCO_3 의 형성이나 CaHCO_3^+ 착물 형성을 피할 수 있다. 또한 전체 carbonate/bicarbonate 농도가 $3 \times 10^{-3} \text{M}$ (280 ppm carbonate)보다 낮아야 한다.

pH 효과

Water Hardness 전극의 작동 범위는 pH 5 ~ 10 이다. 다른 pH에서 사용할 경우 막(membrane)에 좋지 않은 영향을 줄 수 있다. 수소 이온은 매우 낮은 농도의 칼슘/마그네슘 이온을 측정하는데 방해 원인이 된다. 또한 수산화 이온도 칼슘 이온과 착물을 형성한다.

전극의 수명

칼슘 전극은 보통 실험실에서 사용할 경우 6달 정도 사용할 수 있다. 사용 여부에 따라 작동 수명이 몇 달로 단축될 수 있다. 감응 시간이 증가하고 보정곡선의 기울기가 감소할 경우에 point 보정이 어려우므로 전극을 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 ml를 넣어 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝부분을 용액에 넣는다(용액 A). 만약 drifting이 관찰되거나 값이 안정하지 않으면 문제해결 방법을 참고한다.
2. 피펫을 사용하여 0.1 M, 1000 ppm, 혹은 100 ppm (as calcium carbonate) 표준용액 1 ml와 ISA 2 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 첨가한다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.

3. 피펫을 사용하여 위에서 사용된 동일한 calcium 표준용액 10 ml와 ISA 2 ml를 앞에서 준비한 용액(A)를 넣고 읽은 값이 안정해지면, 그 값을 기록한다.
 4. 두 기록사이의 차이를 결정한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 ℃라는 가정 하에서 27 ± 2 mV의 차이로 전극이 올바르게 작동하였는지를 알 수 있다. 만약 전위의 변화가 이 영역을 벗어난다면 문제해결방법 을 참고한다.
- 기울기는 농도가 10배로 변화할 때 나타나는 전위의 변화로 정의된다.

2. Ion meter 이용

1. 0.1 M Ca⁺², 1000 ppm Ca⁺² 혹은 100 ppm Ca⁺² 저장용 표준용액 중 하나를 serial 희석 방법을 이용하여 농도가 10배로 변화하는 두 가지 칼슘 표준용액을 준비한다.
2. 150ml 비이커에 위에서 희석한 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액 100ml 와 ISA 2ml를 넣는다. 비이커를 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어주고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter가 농도 mode에 있는지를 확인한다.
3. Meter를 측정할 표준용액의 농도에 맞추고 meter 제조회사의 설명서에 따라서 이 값을 memory하여 고정시킨다.
4. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
5. 150 ml 비이커에 높은 농도의 표준용액 100ml와 ISA 2ml를 넣어 자석교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어주고 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
6. Meter를 측정할 표준용액의 농도에 맞추고 값을 memory로 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 확인한다.

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

4. 측정 방법

직접 측정

직접 측정은 많은 시료를 측정하는 경우에 하나의 meter만 가지고 측정할 수 있는 가장 간단한 방법이다. 시료와 표준용액의 온도는 같아야한다.

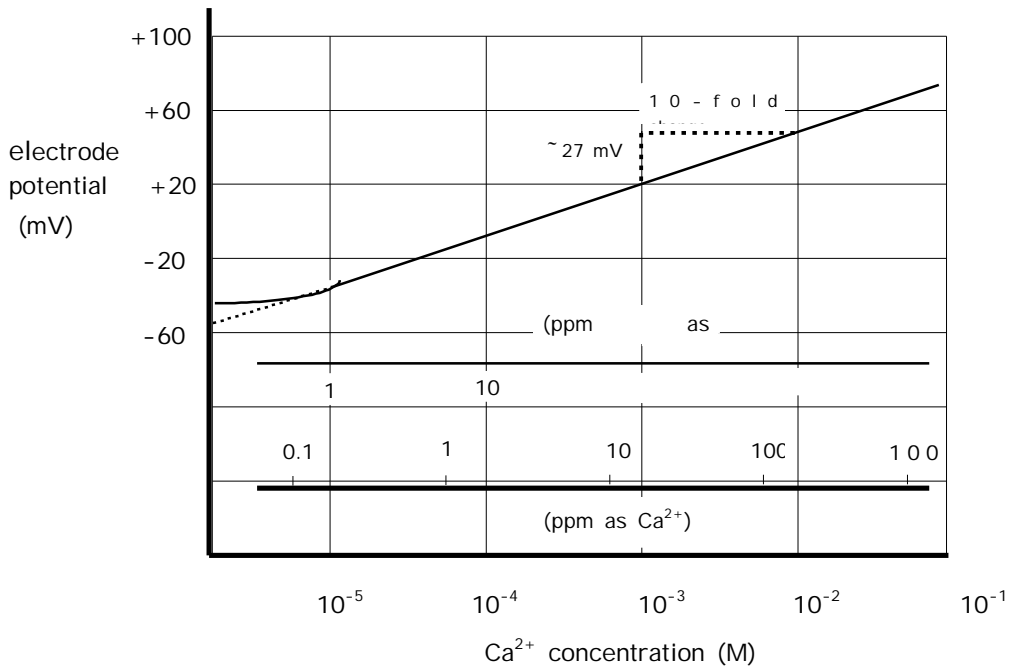
전체 칼슘과 마그네슘 이온 농도의 합은 pHoenix Water Hardness Electrodes(WHA1501, WHA1502, WHA1503)을 사용하여 측정한다. pHoenix Calcium Electrodes(CAL1501, CAL1502, CAL1503)은 마그네슘이온 농도가 아니라 단지 칼슘 이온의 농도만을 측정한다.

Water Hardness | 직접 측정 ; 직접측정에는 pH/mV meter를 이용하는 경우와 Ion meter를 이용하는 경우 두 가지가 있다. 시료의 농도와 비슷한 표준용액을 준비한다.

1. pH/mV meter 이용

1. 0.1M, 1000 ppm, 혹은 100 ppm의 표준용액을 serial 희석하여 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 혹은 100, 10, 1 ppm 표준용액을 준비한다. 150 ml 비이커에 각각 표준용액을 100 ml씩 넣고 시료나 표준용액 100 ml당 ISA 2 ml를 첨가한다.
2. 희석시킨 용액 중 가장 묽은 용액(10^{-4} M 혹은 1 ppm)을 150 ml 비이커에 넣어 교반기에 올려놓고 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 10 ppm)을 150 ml 비이커에 넣어 자석교반기에 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다.

그림 2. Water Hardness 전극의 보정곡선



4. 가장 농도가 큰 용액(10^{-2} M 혹은 100 ppm)을 자석교반기에 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다.
5. 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따른 mV(세로 축)을 표시하여 그림 2와 같은 그래프를 그린다. 그림 2는 일반적인 보정 곡선이다. 곡선의 직선 영역에서 보정 곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형 부분에서는 측정 point를 더 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형부분에서는 직접 측정 방법을 이용하고 비선형 부분에서는 낮은 농도의 방법을 이용한다.
6. 150ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 비이커를 자석교반기로 저어준다. 전극의 끝부분을 증류수로 세척하고 건조시켜 용액에 넣고 meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 직접 농도를 직접 구한다.

7. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 실온에서 변화가 없다는 가정 하에 전극의 끝부분을 중간 농도의 표준용액에 넣는다. 읽는 값이 안정해지면 이 값을 위의 단계 3에 기록된 값과 비교한다. 이 두 값이 0.5 mV 이상 차이가 나거나 실온에서 변화할 경우 위의 2~5 단계를 반복해야 한다. 보정곡선을 매일 새로 얻어야 한다.

2. Ion meter를 이용한 측정

1. 0.1 M, 1000 ppm, 혹은 100 ppm calcium 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 calcium 표준용액을 2가지 준비한다. 150ml 비이커를 두 개 준비하여 준비한 표준용액 100ml를 각각 넣고 ISA 2ml를 각각 첨가한다.
2. 위에서 준비된 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석 교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
3. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인하고 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
4. Meter를 calcium 표준용액의 농도에 맞추고 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
5. 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다.
6. 높은 농도의 표준용액을 자석 교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
7. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인하고 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
8. Meter를 calcium 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 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕값을 고정시킨다.
10. 150 ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 자석 교반기로 저어준다.
11. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 읽는 값이 안정해지면 meter display로부터 직접 농도를 읽는다.
12. 전극을 1-2시간마다 다시 보정해야 한다. 위의 2~8 (2~9) 단계를 반복한다.

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

낮은 농도의 Water Hardness 측정 ; pH/mV meter 기용

이 방법은 이온세기가 1.0×10^{-2} M 이하의 용액에서 이용된다. 만약 용액의 이온세기는 높으나 칼슘과 마그네슘의 농도가 낮을 경우 시료와 비슷한 조성의 보정용액을 준비하고 같은 방법을 이용한다.

1. Moles/liter로 측정하는 경우에 0.1M 표준용액 10 ml를 1000 ml로 희석하여 1.0×10^{-3} M 표준용액을 준비한다. 1000 ppm 10 ml 혹은 100 ppm 1 ml를 희석하여 ppm으로 측정할 경우에 10 ppm 표준용액을 준비한다.
2. 2가 양이온 전극을 적어도 1시간 동안 1.0×10^{-3} M 혹은 100 ppm 칼슘 표준용액에 담가 놓는다.

3. 150 ml 비이커에 증류수 100 ml를 넣어 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다.
4. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter가 mV mode로 되어있는지를 확인한다.
5. 아래의 표4를 참고하여 $1.0 \times 10^{-3} M$ 혹은 10 ppm 표준용액을 첨가한다.
6. Meter의 읽는 값이 안정해지면 각각의 값을 기록한다.

표 4. 낮은 농도의 칼슘 측정에 대한 단계별 보정값

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

피펫 A = 1 ml graduated pipet

피펫 B = 2 ml pipet

용액 : 증류수 100 ml에 $1 \times 10^{-3} M$ 혹은 100 ppm 표준용액을 첨가한다.

7. 그림 2에서와 같이 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따른 전극전위, mV(세로축)를 semi-logarithmic graph 종이에 표시하여 그래프를 그린다.
8. 전극을 증류수로 세척한 후 건조시킨다.
9. 150 ml 비이커에 시료 100 ml를 넣고 자석교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 전위를 기록하고 낮은 농도의 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.
10. 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로 준비한다. 1~2시간 마다 위의 3~7 단계를 반복하여 보정곡선을 확인한다.

낮은 농도의 칼슘 측정 ; Ion meter 이용

Ion meter와 blank method을 이용하여 이가 양이온의 측정에 따른 일반적인 방법을 따른다.

6. 전극 이론

전극의 작동

Water Hardness 전극은 sensing module에서 ion exchanger를 포함하는 전극의 몸체로 구성된다. 이 sensing module은 칼슘/마그네슘 ion exchanger를 포함하는 겔 형태의 친유기체 막(membrane)과 접촉되어 있는 liquid internal filling solution을 포함한다.

전극 전위는 막(membrane)이 칼슘/마그네슘 용액과 접촉하고 있을 때 막을 통해서 발생한다. 디지털 pH/mV meter 혹은 특별한 이온 meter를 이용하여 일정한 기준 전위에 대하여 측정한다.

전위는 용액내의 칼슘과 마그네슘 이온의 정도에 의존한다. 측정된 전위에 해당하는 칼슘/마그네슘 이온의 농도는 Nernst equation에 의해 설명된다.

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

where :

E = 측정된 전극 전위

E₀ = 기준 전위(상수)

S = 전극의 기울기 (~26 mV/decade)

X = 용액내의 칼슘과 마그네슘 이온 농도

활동도, X는 용액내에서 이온의 효과적인 농도를 나타낸다. 전체 칼슘/마그네슘 농도(C_t)는 free 칼슘/마그네슘 이온(C_f)와 결합되거나 착물로 형성된 칼슘/마그네슘 이온(C_b)를 포함한다. 칼슘/마그네슘 전극은 단지 free ion에 해당되기 때문에 free ion의 농도는 다음과 같다.

$$C_f = C_t - C_b$$

활동도는 활동도 계수, γ에 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

감지하는 이온의 농도와 비교하여 이온 세기가 높거나 일정할 경우에 활동도 계수(γ)는 일정하고 활동도(X)는 농도에 비례한다.

이온 세기를 일정하면서 높은 값으로 유지하기 위해서 ionic strength adjuster (ISA)를 시료와 표준용액에 넣어준다. Water hardness에 대해 적합한 ISA는 염화칼륨(KCl)이다. KCl이외에 다른용액은 용액에 포함되는 이온이 칼슘/마그네슘 이온에 대한 전극의 감응을 방해하지 않는다면 ISA로써 사용할 수 있다.

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. 이 전위는 기준전극이 표준용액에서 뿐만 아니라 시료용액에 있을 때 같거나 액체 접촉 전위의 변화는 측정된 전극 전위에서 오차로 나타날 것이라는 것을 알아두어야 한다.

기준 전극에서 filling solution의 조성은 매우 중요하다. Filling solution에서 양이온과 음이온이 시료로 확산되는 속도는 가능한 한 거의 같아야하고 filling solution은 투명해야한다. 만약 양전하와 음전하가 시료로 이동되는 속도가 같다면 접촉전위는 존재하지 않는다고 할 수 있다.

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

Meter의 설명서에 주어진 방법에 따라서 확인한다.

2. 유리기구

유리기구는 증류수로 깨끗이 세척하여 완전히 건조시킨다.

3. 전극

전극의 기울기 확인에 설명된 절차를 이용하여 전극을 확인한다.

1. 전극의 기울기를 확인할 때 증류수를 사용하였는지 확인한다.
2. 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 측정시 유의 사항을 참고하여 기울기를 다시 확인한다.
3. 아직도 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 올바르게 작동하는 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.
 - 분석에 사용되고 있는 방법에 따라서 용액의 pH를 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. 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 감응에 영향을 주거나 물리적으로 방해할 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 문제해결방법

발생 문제	요인	문제해결방법
Meter에 표시되는 값이 영역을 벗어남	meter의 결함	meter의 확인 방법을 실행한다. (meter 설명서를 참조)
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 filling solution 채워지지 않음	기준전극을 filling solution으로 채운다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
보정곡선은 올바르게 얻어졌으나 잘못된 값을 얻음	전극을 용액에 넣지 않음	전극을 용액에 넣는다.
	semi-log 종이의 눈금이 바르지 않음	가로 축에 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.
Drift (meter에 표시되는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. $10^{-3}M = 40 \text{ ppm } Ca^{+2} = 100 \text{ ppm as } CaCO_3$
	측정된 시료가 다음 측정할 시료에 들어감	시료를 측정하고 전극을 깨끗이 세척한 후 다음 시료를 측정한다.
	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	표준용액에 전극을 보관한다.
기울기가 낮거나 얻어지지 않음	적합하지 않은 internal filling solution	추천된 filling solution을 사용한다.
	pH 범위가 맞지 않는다.	NaOH나 HCl를 사용하여 pH 5-10으로 맞춘다.
	표준용액이 오염되었거나 잘못 만들어짐	새로운 표준용액을 준비한다.
Meter에 표시되는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	표준용액을 ISA로써 사용함	ISA를 사용한다.
	전극의 결함	전극의 작동 란을 확인한다.
	meter의 결함	meter 설명서를 확인한다.
meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	filling solution을 너무 적게 넣음	전극의 fill hole 바로 아랫부분까지 filling solution을 채운다.
	전극의 결함	전극을 교체한다.
		meter와 교반기를 바닥에 놓는다.

8. Water Hardness 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : 1M ~ 1×10^{-5}

pH 범위 : 5 ~ 10

온도 범위 : 0 ~ 40 °C

저항 : 100 MΩ

재현성 : ± 4%

크기 : 길이 - 110 mm

지름 - 12 mm

케이블 길이 : 1 m

보관 : 희석한 water hardness 용액에 보관한다.

시료 : 유기 용매를 포함하지 않는 수용액

9. 구매에 필요한 자료

P/N	설명
WHA 1 5 0 1	Water Hardness Electrode, mono(reference electrode necessary), PVC body
WHA 1 5 0 2	Water Hardness Electrode, combination, glass body
WHA 1 5 0 3	Water Hardness Electrode, combination, epoxy body
5 7 3 1 4 2 8	Reference Electrode, single junction, epoxy body, for use with the WHA1501
WHA A S 0 1	Water Hardness Standard, 0.1M CaCl ₂
WHA A S 0 2	Water Hardness Standard, 1000 ppm Ca ⁺²
WHA A S 0 3	Water Hardness Standard, 100 ppm Ca ⁺² as CaCO ₃
WHA I S 0 1	Water Hardness ISA(Ionic Strength Adjustor), 4M KCl
R 0 0 1 0 1 1	5731428 Reference Electrode Filling Solution & WHA1503 Combination Electrode Filling Solution, 4M KCl(saturated with AgCl)
R 0 0 1 0 1 3	WHA1502 Combination Electrode Filling Solution, 4M KCl

◆ 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.