

# **Ammonium** 전극 설명서

# 목 차

## Introduction

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 .....	3
전극의 특성	
재현성 .....	3
전극의 작동에 영향을 주는 요소 .....	3
방해물질 .....	3
온도의 영향 .....	4
전극의 감응 .....	5
검출한계 .....	5
pH 효과 .....	5
전극의 수명 .....	5
전극의 기율기 확인 .....	6
pH/mV meter 이용 .....	6
Ion meter 이용 .....	6
측정방법	
Ammonium 이온의 직접 측정 .....	6
pH/mV meter 이용 .....	7
Ion meter 이용 .....	7
낮은 농도의 ammonium 측정	
pH/mV meter 이용 .....	8
Ion meter 이용 .....	9
전극 이론	
전극의 작동 .....	9
문제해결방법	
기본 요소 .....	10
발생문제에 따른 문제 해결 방법 .....	11
<b>Ammonium</b> 전극의 기본적인 특성 .....	13
구매에 필요한 자료 .....	13

# 1. Introduction

## 기본 장치

1. pH/mV meter 혹은 이온 meter
2. Semi-logarithmic 4-cycle graph 종이 : Meter를 mV mode로 사용할 시에는 보정곡선을 그릴수 있는 종이 필요
3. 자석교반기(magnetic stirrer) & 교반기용 자석 막대기(magnetic stirring bar)
4. pHoenix Ammonium Ion Electrode, Cat. No. NH41501(기준전극 필요),  
혹은 pHoenix Ammonium Combination Electrode, Cat. No. NH41502(Glass),  
NH41503(Epoxy)
5. pHoenix Double Junction Reference Electrode, Cat. No. 5731429 (NH41501를 사용할 경우). 내부 junction의 pHoenix Filling Solution, Cat. No. R001011,  
외부 junction의 pHoenix Filling Solution, Cat. No. R001043

## 준비 용액

1. 용액을 만들기 위해 필요한 증류수
2. pHoenix Ionic Strength Adjuster, 5M NaCl, Cat. No. NH4IS01.  
(용액내의 이온세기를 일정하게 유지시킴)  
제조 방법 : 증류수로 1L volumetric 플라스크를 반정도 채우고 292 g의 염화나트륨(NaCl)을 넣어 플라스크를 흔들어 녹인다. 플라스크의 1L 표시부분까지 증류수를 채워 플라스크의 뚜껑을 닫고 여러 번 거꾸로 흔들어서 용액을 혼합시킨다. 시료나 표준용액 100 ml에 ISA 2 ml를 넣어 back-ground ionic strength 0.1 M 용액을 만든다.
3. pHoenix Ammonium 표준용액, 0.1 M NH<sub>4</sub>Cl, Cat. No. NH4AS01.  
제조 방법 : 5.34 g의 염화 암모늄(NH<sub>4</sub>Cl)을 넣어 2)과 동일한 방법으로 만든다.
4. pHoenix Ammonium 표준용액, 1000 ppm NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cat. No. NH4AS02.  
제조 방법 : 2.97 g의 염화 암모늄(NH<sub>4</sub>Cl)을 넣어 위와 동일한 방법으로 제조한다.

## Ionic Strength Adjuster(ISA)를 사용하는 이유;

측정된 전위에 해당하는 암모늄 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 제거하기도 한다.

## 2. 전극 준비과정 및 보관방법

### 전극 준비

전극의 끝부분을 덮고 있는 고무 뚜껑과 기준전극의 fill hole을 덮고 있는 고무를 뺀다.

Combination 전극이나 기준전극의 fill hole 바로 아랫부분까지 filling solution을 채운다(막힌 기준전극을 사용할 때에는 이 과정을 생략).

전극을 아래로 흔들어 암모늄 막에 생긴 공기방울을 제거한다. 처음 사용하기 전이나 혹은 오랜 보관 후에, 30분 동안 암모늄 표준용액에 암모늄 전극을 담가둔다.

### 전극 보관방법

pHoenix 암모늄 이온 전극을 짧은 시간동안  $1 \times 10^{-2}M$ 의 암모늄 표준용액에 보관한다. 3주 이상 보관할 경우, 암모늄 전극을 세척하여 건조시킨 후 전극의 끝부분에 뚜껑을 끼운다. 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 바깥부분)을 filling solution을 빼고 고무를 filling hole에 삽입한다.

## 3. 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도(실온)로 유지한다.
2. 정확한 측정을 위해서 일정한 속도로 저어준다. 자석 교반기는 용액의 온도를 변화시키기에 충분한 열을 발생시키므로 비이커와 교반기 사이에 스티로폼 같은 절연체를 넣어 이러한 영향을 제거한다.
3. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
4. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 맺혀 있는지를 항상 확인한다. Membrane에 공기방울이 맺혀있을 경우 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.
5. 암모늄 전극 membrane의 표면이 오염되었을 경우 전극의 감응이 느리다. 이러한 경우에 약 5분 동안 전극을 증류수에 담가둔 후 membrane을 세척하여 약 5분 동안 희석된 표준용액에 다시 담가둔다.
6. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질을 준비한다.
7. 농도가 큰 시료(0.1M 이상)를 측정할 경우에는 측정 전에 희석시킨다.

### 시료의 조건

시료와 표준용액은 같은 온도에서 측정해야 한다. 온도의 1°C차이로 약 2%의 오차가 생긴다.

측정온도는 40°C보다 낮아야 하지만 예외적으로 연속적인 측정이 아닐 경우는 50°C까지 허용된다.

모든 시료와 표준용액은 수용액 상태이어야 하고 유기용매를 포함하지 않아야 한다.

## 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

표2에 기록되어 있는 양이온은 만약 많은 양이 존재할 경우 암모늄 이온 전극을 사용할 때 측정을 방해하여 오차를 발생시키고 전극의 drift(읽는 값이 계속 변함)에 대한 요인이 된다.

기록되어 있는 이온으로부터 큰 방해를 받을 경우 전극의 drift가 발생하고 감응이 느려진다. 이러한 경우에는 전극을 증류수에 1시간 동안 그리고 암모늄 표준용액에 2시간 동안 담가놓는다.

표 2.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 양에 따라 10% 오차를 발생시키는 방해물질의 농도 ; 이온 세기의 background는 0.12 M  $\text{NaCl}$ 이다.

방해물질(moles/liter)	$10^{-2}\text{M NH}_4^{+1}$	$10^{-3}\text{M NH}_4^{+1}$	$10^{-4}\text{M NH}_4^{+1}$
$\text{Cs}^{+1}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-5}$
$\text{K}^{+1}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-4}$
$\text{TI}^{+1}$	$6.0 \times 10^{-2}$	$6.0 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-4}$
$\text{H}^{+1}$	$1.0 \times 10^{-1}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-3}$
$\text{Ag}^{+1}$	$1.0 \times 10^{+1}$	1.0	$1.0 \times 10^{-1}$
+Tris <sup>+1</sup>	$1.0 \times 10^{+1}$	1.0	$1.0 \times 10^{-1}$
$\text{Li}^{+1}$	$2.0 \times 10^{+1}$	2.0	$2.0 \times 10^{-1}$
$\text{Na}^{+1}$	$2.0 \times 10^{+1}$	2.0	$2.0 \times 10^{-1}$

+Tris<sup>+1</sup>은 tris(hydroxymethyl)aminomethane이다.

방해물질(ppm)	100 ppm $\text{NH}_4^{+1}$	10 ppm $\text{NH}_4^{+1}$	1 ppm $\text{NH}_4^{+1}$
$\text{Cs}^{+1}$	$1.0 \times 10^2$	$1.0 \times 10^1$	1.0
$\text{K}^{+1}$	$2.7 \times 10^2$	$2.7 \times 10^1$	2.7
$\text{TI}^{+1}$	$3.1 \times 10^3$	$3.1 \times 10^2$	$3.1 \times 10^1$
$\text{H}^{+1}$	1.6pH	2.6pH	3.6pH
$\text{Ag}^{+1}$	$2.7 \times 10^5$	$2.7 \times 10^4$	$2.7 \times 10^3$
+Tris <sup>+1</sup>	$3.1 \times 10^5$	$3.1 \times 10^4$	$3.1 \times 10^3$
$\text{Li}^{+1}$	$3.5 \times 10^4$	$3.5 \times 10^3$	$3.5 \times 10^2$
$\text{Na}^{+1}$	$1.1 \times 10^5$	$1.1 \times 10^4$	$1.1 \times 10^3$

#### 4. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 같은 온도로 유지되어야 한다.

$1 \times 10^{-3}$  M 용액일 경우에  $1^\circ\text{C}$  변화로 2% 오차가 발생한다.

만약 온도의 평형이 이루어졌다면, 암모늄 이온 전극은 연속적으로  $0-50^\circ\text{C}$  온도에서, 연속적인

측정이 아닐 경우 40~50℃에서 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

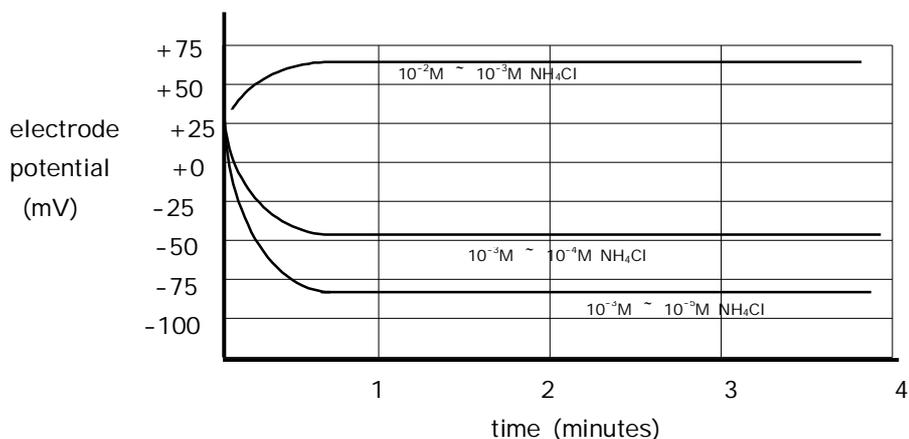
### 전극의 감응

암모늄 농도의 변화에 따른 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 표시하여 56 mV/decade의 기울기의 일직선을 얻는다(그림 2 참조).

전극 전위의 안정성이 99%에 도달하는데 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은  $1 \times 10^{-5}$  M 이상의 농도에서는 1분 이내이지만 검출한계 부근에서는 몇 분이 소요된다.

그림1을 참고한다.

그림 1. NH<sub>3</sub>의 농도 변화에 따른 전극의 감응 시간



### 검출 한계

순수한 ammonium chloride(염화 암모늄) 용액에서 전극의 검출한계는 1M이다. 그러나 이 암모늄 용액에 다른 이온이 존재할 경우 용액의 농도가  $1.0 \times 10^{-1}$  M 이상에서 검출 한계를 보인다. 기준전극에서 발생하는 액체 접촉 전위와 염의 추출 효과의 가능성이 이 검출한계에 영향을 준다. 어떠한 염은 높은 농도로 존재할 경우 전극의 membrane에 추출된다. 이러한 현상은 이론적인 응답으로부터 편차의 요인이 되므로  $1.0 \times 10^{-1}$  M과 1M 사이의 시료를 측정하기 위해서 4 혹은 5

중간 point에서 전극을 보정하거나 시료를 회석한다.

낮은 농도의 검출한계는 전극의 감지하는 부분에서 ion exchanger의 낮은 용해도에 의해 영향을 받는다. 그림1은 낮은 농도의 ammonium chloride에서 실제 응답과 이론적인 응답을 비교하여 보여준다.

$1.0 \times 10^{-5} \text{M}$  이하에서(0.18 ppm ammonium) 암모늄 이온을 측정할 경우 낮은 농도의 측정방법을 이용한다.

### **pH 효과**

전극이 넓은 pH 영역 전체에서 이용될 수 있더라도 낮은 농도의 암모늄을 측정할 경우 수소이온이 방해물질로써 작용한다. 표3은 낮은 농도의 측정이 수소 이온의 방해로 생기는 10% 오차를 제외한 또 다른 오차 없이 측정될 수 있는 최소한의 pH를 결정하는데 이용된다.

### **전극의 수명**

암모늄 전극은 보통 실험실에서 사용할 경우 6달 정도 사용할 수 있다. 사용에 따라 수명은 몇 달로 단축될 수 있다. 감응 시간이 증가하고 보정곡선의 기울기가 감소할 경우에 membrane을 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**

1. 150 ml 비이커에 증류수 100 ml와 ISA 2 ml를 넣어 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다(용액 A)
2. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝부분을 넣는다.
3. 피펫을 사용하여 0.1 M 혹은 1000 ppm 암모늄 표준용액 1 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 첨가한다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
4. 피펫을 사용하여 위에서 사용된 동일한 암모늄 표준용액 10 ml를 앞에서 준비한 용액(A) 넣고 Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.

기록된 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 °C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 56 ± 3 mV의 차이를 보인다.

만약 전위의 변화가 이 영역을 벗어난다면 문제해결방법을 참고한다. 기울기는 농도가 10배로 변화할 때 나타나는 전위의 변화로 정의된다.

#### **2. Ion meter 이용**

1. 0.1 M  $\text{NH}_4^+$  혹은 1000 ppm  $\text{NH}_4^+$  저장용 표준용액으로 serial 회석 방법을 이용하여 농도가 10배로 변화하는 낮은 농도의 암모늄 표준용액을 준비한다.
2. 150ml 비이커에 농도가 낮은 표준용액 100ml 와 ISA 2ml를 넣는다. 용액을 자석 교반기를 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. 150 ml 비커에 높은 농도의 표준용액 100ml와 ISA 2ml를 넣어 자석교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어준 후 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
7. Meter를 측정할 표준용액의 농도에 맞추고 이 값을 memory로 고정시킨다.  
Meter 제조회사의 설명서에 따라서 전극의 기울기를 읽는다. 기울기가 90-100%이면 올바른 전극의 작동을 나타낸다. 만약 기울기가 이 영역 내에 있지 않다면 문제해결방법을 본다.

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

## 5. 측정 방법

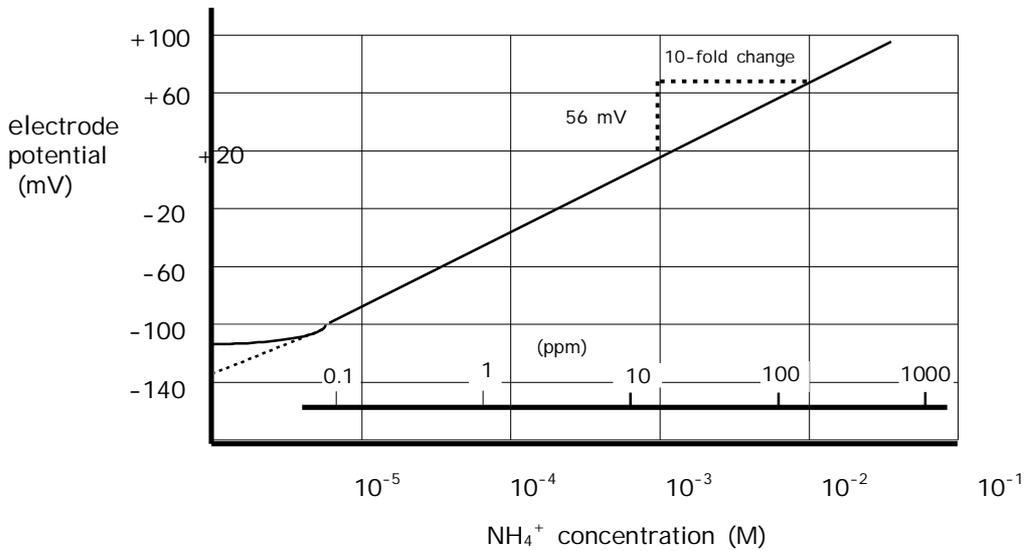
**암모늄 이온의 직접 측정** (\*측정하는 동안에도 용액을 교반기로 계속 저어준다.)

; 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

1. 0.1M 혹은 1000 ppm의 저장용 표준용액을 serial 희석하여  $10^{-2}M$ ,  $10^{-3}M$ ,  $10^{-4}M$ , 혹은 100, 10, 1 ppm 암모늄 표준용액을 준비한다. 표준용액 100ml에 ISA 2ml를 각각 넣는다.
2. 위에서 희석한 용액중 가장 묽은 용액( $10^{-4}M$  혹은 1 ppm)을 자석교반기에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
3. 자석교반기에 중간 농도의 용액( $10^{-3}M$  혹은 10 ppm)을 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
4. 가장 농도가 짙은 용액( $10^{-2}M$  혹은 100 ppm)을 교반기에 올려놓고 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.

그림 2. 암모늄 전극의 보정곡선



5. 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따른 mV(세로 축)를 표시하여 그래프를 그린다. 그림2는 일반적인 보정 곡선이다. 곡선의 직선 영역에서 보정 곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형 부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형 부분에서는 직접 측정 방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 측정 방법을 따른다.

1x10<sup>-5</sup>M 혹은 0.2 ppm 이하로 보정곡선을 연장하여 그린다.

6. 건조된 150ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 자석 교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다. 전극의 끝부분을 용액에 넣고 Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다. 보정 곡선으로부터 시료의 농도를 구한다.
7. 전극을 1~2시간 마다 다시 보정해야 한다. 위의 2-5 단계를 반복하여 실행한다.

## 2. Ion meter 이용

1. 0.1 M, 1000 ppm 암모늄 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 암모늄 표준용액을 2가지 이상 준비한다. 준비된 표준용액 100ml에 ISA 2ml를 각각에 첨가한다.
2. 위에서 준비된 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인한다.
3. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
4. Meter를 암모늄 표준용액의 농도에 맞추고 meter에 표시되는 값이 안정해지면 meter 제조 회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
5. 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다.
6. 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
7. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
8. Meter를 암모늄 표준용액의 농도에 맞추고 meter에 표시되는 값이 안정해지면 meter 제조 회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.

9. 낮은 농도의 시료를 측정할 경우에, 세척하여 건조시킨 전극을 증류수 100ml와 ISA 2ml를 포함하는 용액에 넣어 meter에 표시되는 값이 안정해지면 meter 제조사의 설명서에 따라서 meter에 바탕값을 고정시킨다.
10. 150 ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 자석교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝을 담고 읽는 값이 안정해지면 meter display로부터 직접 농도를 구한다.
11. 전극을 2시간 마다 다시 보정해야 한다. 위의 2-8 단계를 반복하여 실행한다.

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

## 낮은 농도의 암모늄 측정

### 1. pH/mV meter 이용

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

1. 저장용 ISA 20ml를 증류수 100ml로 희석한다.
2. 0.1M 표준용액 1ml를 100ml로 희석하여  $1.0 \times 10^{-3}$  M 표준용액을 준비한다.

표 4. 낮은 농도의 암모늄 측정에 대한 단계별 보정값

단계	피펫	첨가 부피(ml)	농도 M	ppm
1	A	0.10	$1.0 \times 10^{-6}$	0.1
2	A	0.10	$2.0 \times 10^{-6}$	0.2
3	A	0.20	$4.0 \times 10^{-6}$	0.4
4	A	0.20	$6.0 \times 10^{-6}$	0.6
5	A	0.40	$9.9 \times 10^{-6}$	1.0
6	B	2.00	$2.9 \times 10^{-5}$	2.9
7	B	2.00	$4.8 \times 10^{-5}$	4.8

피펫 A = 1 ml graduated pipet

피펫 B = 2 ml pipet

3. 150 ml 비이커에 증류수 100ml와 낮은 농도의 ISA 1ml를 넣어 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다.
4. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter가 mV mode로 되어있는지를 확인한다.
5.  $1.0 \times 10^{-3}$  M 혹은 100 ppm 표준용액을 첨가한다. 표4를 참고한다.
6. Meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
7. 그림 2에서와 같이 농도(가로 축-로그형태)에 대한 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 낮은 농도의 ISA 1 ml를 첨가하여 자석교반기로 저어준다. 전극을 세척한 후 용액에 끝부분을 넣는다.

10. Meter의 읽는 값이 안정되면 mV 값을 기록한다. 낮은 농도의 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.
11. 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로이 준비한다. 1~2시간 마다 위의 3~7 단계를 반복하여 보정곡선을 확인한다.

## 2. Ion meter 이용

Ion meter와 blank method를 이용하여 암모늄을 측정하는데 일반적으로 주어진 방법을 따른다.

# 6. 전극 이론

## 전극의 작동

암모늄 전극은 sensing module내에 이온 exchanger를 포함하는 전극의 몸체로 구성된다. 이 sensing module은 암모늄 이온에 대해서 선택적인 이온 exchanger를 포함하는 친유기체의 membrane으로 되어 있는데 이 membrane은 겔 형태이다. 전극 전위는 membrane이 암모늄 용액과 접촉하고 있을 때 membrane을 통해서 발생한다. 디지털 pH/mV meter 혹은 특별한 이온 meter를 이용하여 일정한 기준 전위에 대하여 측정한 전위는 용액내의 암모늄 이온의 농도에 의존한다. 측정된 전위에 해당하는 암모늄 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 (-56 mV/decade)

X = 용액에서 암모늄 이온의 농도

활동도, X는 용액 내에서 이온의 효과적인 농도를 나타낸다. 전체 암모늄 농도 C<sub>t</sub>는 free 암모늄 이온, C<sub>f</sub>와 결합되거나 착물로 형성된 암모늄 이온, C<sub>b</sub>를 포함한다. 암모늄 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<sub>f</sub> 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<sub>x</sub> = 이온 X의 농도

Z<sub>x</sub> = 이온 X의 전하

∑ = 용액내의 모든 이온의 합

활동도 계수, γ는 일정하고 활동도, X는 농도에 비례한다.

이온 세기를 일정하면서 높은 값으로 유지하기 위해서 ionic strength adjuster (ISA)를 시료와

표준용액에 넣어준다. 암모늄에 대해 적합한 ISA는 염화나트륨(NaCl)이다. 이 용액 이외의 다른 용액은 용액에 포함되는 물질이 ammonium 이온에 대한 전극의 감응을 방해하지 않을 경우에 ISA로써 사용할 수 있다.

다음으로 방해전극을 고려해야만 한다. 액체 접촉 전위는 다른 조성으로 이루어진 두 가지 용액이 서로 접촉될 때 발생한다(두 용액의 경계면에서 이온 확산이 다르므로 mV 전위가 생긴다). 이온이 다른 속도로 확산하기 때문에 전극의 전하는 두 용액의 경계를 통해 다르게 이동하여 두 용액 사이에서 전위 차가 발생한다. 이 전위는 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 가장 중요하다. Filling solution에서 양이온과 음이온이 시료로 확산되는 속도는 가능한 한 거의 같아야하고 filling solution은 투명해야 한다. 만약 양전하와 음전하가 시료로 이동되는 속도가 같다면 접촉전위는 존재하지 않는다고 할 수 있다.

강산성(pH = 0-2)이거나 강염기(pH = 12-14)는 측정하는데 특히 어려움이 따른다. 시료에서 수소와 수산화 이온의 높은 이동도로 인하여 염(salt)의 농도에 따른 접촉 전위의 영향을 제거하기가 불가능하다. 이와 같은 경우에는 시료와 같은 pH 영역에서 전극을 보정하거나 이온 측정에 알려진 increment method를 사용한다.

## 7. 문제 해결 방법

### 기본 요소

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

#### 1. Meter

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

#### 2. 전극

1. 전극을 증류수로 깨끗이 세척한다.
2. 전극은 전극의 기울기 확인을 실행한다.
3. 전극이 이 방법을 만족하지 않는다면 측정시 유의사항을 참고한다.
4. 만약 전극의 안정성과 기울기를 확인하였으나 문제가 계속 나타난다면 표준용액이 불순하거나, 시료가 방해물질을 포함할 경우, 혹은 착물을 형성하거나 측정기술에서 생긴 오차로 인한 것이다(아래의 표준용액, 시료, 그리고 측정기술을 확인한다).
5. 결함이 있는 전극을 교체하기 전에 설명서를 보고 다시 확인한다.
  - 전극을 깨끗이 세척한다.
  - 전극을 올바르게 준비한다.
  - 적합한 filling solution, ISA, 그리고 표준용액을 사용한다.
  - 올바르게 측정한다.
  - 발생문제와 문제해결방법을 재확인한다.

#### 4. 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 수학적인 계산착오 등으로 발생한다.

#### 5. 시료

만약 전극이 표준물질에서만 올바르게 작동하고 시료에서 작동하지 않은 경우 가능한 방해물질, 착물형성 물질, 혹은 감지하는 전극이나 기준전극의 응답에 영향을 주거나 물리적으로 방해물 일으키는 물질이 있는지를 확인한다. 만약 가능하다면 시료의 성분과 문제를 확인한 후, 시료의 조건과 방해물질을 다시 읽어본다. 문제를 제거하기 위해 test 이전에 시료의 조성을 결정한다.

#### 6. 측정 기술

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

### 발생문제에 따른 문제해결방법

발생 문제	요인	문제해결방법
Meter에 표시되는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	meter의 결함	Meter의 설명서를 참조한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 담가 공기방울을 제거한다.
	전극의 결함	전극을 교체한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	암모늄 표준용액에 전극을 보관한다.
	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.
	filling solution 양이 너무 적다.	filling solution을 fill hole 바로 아래 부분까지 채운다.
Meter에 표시되는 값이 영역을 벗어남	meter의 결함	meter의 확인 방법을 실시하여 조사한다. (meter 설명서 참고)
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 filling solution으로 채워지지 않음	기준전극이 filling solution으로 채워져 있는지를 확인한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극이 용액에 담겨있지 않음	전극을 용액에 넣는다.

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. $10^{-3}M = 17 \text{ ppm NH}_3 = 14 \text{ ppm N}$
	측정한 시료가 다음 측정할 시료에 들어감	시료를 측정하고 전극을 깨끗이 세척한 후 다음 시료를 측정한다.
Drift ( meter에 표시되는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	암모늄 표준용액에 전극을 보관한다.
	적합하지 않은 internal 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.
	전극의 결함	전극이 제대로 작동하는지 확인한다(전극의 작동을 참조).
	방해물질에 전극이 노출되어 있다.	암모늄 표준용액에 전극을 보관한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.

## 8. 암모늄 전극의 기본적인 특성

농도 범위 :  $5 \times 10^{-6} \sim 1 \text{ M}$

( 0.01 ~ 18,000 ppm )

pH 범위 : 4 ~ 10

온도 범위 : 0 ~ 40 °C (continue)

40 ~ 50 °C (intermittent)

저항 : 100 MΩ

재현성 : ± 2%

시료 : 수용액(유기 용매가 없어야 함)

크기 : 길이 - 110 mm

지름 - 12 mm

케이블 길이 : 1 m

보관 : 전극을 희석한 암모늄 표준용액에 보관한다.

## 9. 구매에 필요한 자료

<u>P/N</u>	<u>설명</u>
NH 4 1 5 0 1	Ammonium Electrode, mono(reference electrode necessary), PVC body
NH 4 1 5 0 2	Ammonium Electrode, combination, glass body
NH 4 1 5 0 3	Ammonium Electrode, combination, epoxy body
5 7 3 1 4 2 9	Reference Electrode, double junction, epoxy body
NH 4 A S 0 1	Ammonium Standard, 0.1 M NH <sub>4</sub> Cl
NH 4 A S 0 2	Ammonium Standard, 1000 ppm NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
NH 4 I S 0 1	Ammonium ISA ( Ionic Strength Adjustor), 5 M NaCl
R 0 0 1 0 1 1	5731429 Reference Electrode Inner Filling Solution, 4 M KCl (with Ag <sup>+</sup> )
R 0 0 1 0 4 3	5731429 Reference Electrode Outer Filling Solution & NH41502
	Combination Electrode Filling Solution, 0.1 M NaCl
R 0 0 1 0 4 2	NH41503 Combination Electrode Filling Solution, 0.1 M NaCl

◆ 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.