Cyanide 전극 설명서

목 차

Introduction

기본 장치 2
준비 용액 2
전극의 준비 과정 및 보관 방법
전극의 준비 3
전극의 보관방법 3
측정시 유의사항
측정시 유의사항 3
시료의 조건 3
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 7
측정방법
Cyanide 이온의 직접 측정 8
pH/mV meter 이용 8
Ion meter 이용 9
pH/mV meter를 이용한 낮은 농도의 cyanide 측정 9
전극 이론
전극의 작동 10
문제해결방법
기본 요소 11
발생문제에 따른 문제 해결 방법 13
Cyanide 전극의 기본적인 특성 14
구매에 필요한 자료 14

1. Introduction

pHoenix Cyanide Ion Electrode는 수용액에서 cyanide 이온을 빠르고, 간단하며 정확히 경제적으로 측정하는데 이용된다.

***** 주의 사항

산성의 cyanide 용액은 피부를 통해서 흡수되거나 흡입되는 매우 독성의 hydrogen cyanide (HCN) 가스를 발생시킨다.

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 Cyanide Ion Electrode, Cat. No. CN01501** (기준 전극 필요),
   pHoenix Cyanide Ion Combination Glass Electrode, Cat. No. CN01502,
   혹은 **pHoenix Cyanide Ion Combination epoxy Electrode, Cat. No. CN01503**.
5. **pHoenix Double Junction Reference Electrode, Cat. No. 5731429 (CN01501**을 사용할 경우**),** 내부 junction **pHoenix Filling Solution, Cat. No. R001011 and** 외부 junction의 **pHoenix Reference Filling Solution, Cat. No. R001015,**
6. 유리가 아닌 플라스틱으로 만들어진 lab-ware.
7. **pHoenix Polishing Paper, Cat. No. CN01507** (오염되거나 부식된 전극의 membrane을 닦기 위해서 필요)

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. **pHoenix Cyanide Ionic Strength Adjuster(ISA), 10M NaOH, Cat. No. CN0IS01.**

   제조 방법 : 1000 ㎖ 비이커에 약 900 ㎖의 증류수를 채운다. 용액을 서서히 저어주면서 NaOH 400 g을 천천히 첨가한다. NaOH가 모두 녹으면 비이커를 냉각시키고 용액을 1L volumetric flask에 옮겨 표시부분까지 증류수를 채운다. 뚜껑을 덮고 위아래로 여러 번 흔들어서 용액을 혼합시킨다.

   이 용액은 플라스틱 병에 보관한다.

3. **Cyanide Standard, 1x10^{-2}M.**

   제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채우고 ISA 10 ㎖를 넣는다. 건조된 NaCN 0.49 g을 첨가한 후 플라스크를 흔들어 고체를 용해시킨다. 플라스크의 표시부분까지 증류수를 채워 뚜껑을 덮은 후 플라스크를 위아래로 흔들어서 용액을 섞어준다. 플라스틱 병에 모든 표준용액을 보관하고 매주 준비한다.

4. **Cyanide Standard, 1000 ppm.**

   제조 방법 : NaCN 1.88 g을 사용하여 위(3)과 같은 방법으로 제조한다.

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 약간 제거하기도 한다.

2, 전극의 준비 과정 및 보관 방법

전극 준비

전극의 끝부분에 덮여있는 고무 뚜껑과 기준 전극이나 cyanide combination 이온전극의 fill hole을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극의 fill hole 바로 아랫부분까지 filling solution을 채운다(막힌 기준전극을 사용할 때에는 이 과정을 생략). Meter에 전극을 연결한다.

전극의 보관방법

Cyanide 전극을 짧은 시간동안 보관할 경우 ISA를 첨가한 $1.0x10^{-4}$M cyanide 용액에 보관한다. 더 오랜 기간 동안(2주 이상) 전극을 보관할 경우에는 전극의 sensing pellet을 세척하여 건조시킨 후 전극의 membrane에 뚜껑(protective cap)을 끼운다. Filling solution을 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 외부 chamber)에서 filling solution을 빼고 고무를 filling hole에 끼운다.

3. 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정을 할 수 있다. 1℃ 온도차로 인해 약 2%의 오차가 생긴다.
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. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
4. 낮은 농도의 측정($1x10^{-5}$M 미만)을 할 경우에 플라스틱 lab-ware만을 사용하고 cyanide의 손실을 막기 위해서 parafilm으로 비이커를 덮는다. 높은 농도의 측정($1x10^{-3}$M 이상)에서는 시료를 측정하기 전에 희석해야 한다.
5. 보정에 사용되는 표준용액은 새로 준비한다.
6. 시료 혹은 표준용액 100 ㎖에 ISA 1 ㎖를 각각 첨가하여 사용한다.
7. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 없는지를 항상 확인한다. Membrane에 공기방울이 맺혀있을 경우 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.

시료의 조건

모든 시료는 수용액상태이어야 하며 epoxy electrode 몸체를 용해시킬 뿐 아니라 전극몸체와 sensing crystal을 연결하는 시멘트를 녹일 수 있는 유기 용매를 포함하지 않아야 한다. Methanol, benzene, 그리고 acetonitrile을 포함하는 용액도 자주 측정하지 않을 경우 측정이 가능하다. 극성이 큰 용매는 epoxy body 전극을 천천히 공격하는 성질이 있다.
시료와 표준용액은 80 ℃ 이하의 같은 온도에서 측정해야 한다.
만약 방해물질이 존재한다면 방해물질과 전극의 감응에 설명된 방법을 이용하여 이를 제거한다.
$1x10^{-3}$M 이상의 농도 측정은 cyanide ion이 membrane을 서서히 부식시키므로 자주 사용하지 않아야 한다. 경우에 따라서 membrane을 polishing paper나 보석상에서 사용하는 물감을 사용하여 membrane을 닦아주어야 한다. 가능하다면 시료를 $1x10^{-3}$M 미만으로 희석하여 사용한다.
ISA를 사용한다면 적당한 pH가 맞춰진다. 모든 시료와 표준용액에서 cyanide는 HCN보다 오히려 CN^{-1}로 존재하므로 pH를 10 이상으로 해야 한다.

측정단위

Cyanide 이온은 parts/million(ppm), moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측정된다.

표 **1.** 농도 단위 변환 **factors**

ppm CN^{-1}	moles/liter
26.00	$1.0x10^{-3}$
10.00	$3.8x10^{-4}$
2.60	$1.0x10^{-4}$
1.00	$3.8x10^{-5}$
0.26	$1.0x10^{-5}$

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극측정을 ¡ 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 metal 층은 사진 현상액과 같은 강한 환원제의 존재하에서 전극의 표면에 형성된다. 만약 불용성 silver salts를 형성하는 이온이 membrane의 표면에 silver salt 층을 형성할 수 있을 정도의 높은 농도로 용액에 존재한다면 전극이 제대로 작동하지 못하게 된다. 전극의 감지 원소의 표면이 오염되었을 경우 membrane을 닦아서 사용한다. 전극의 감응에 설명된 membrane을 닦는 방법을 확인한다. 또한 Fe^{+3}, Cu^{+2}, 그리고 MnO_4^{-1}과 같은 산화제를 포함하는 용액은 전극이 작동하는데 영향을 주지 않는다. 단 모든 시료는 mercury를 포함하지 않아야 한다.

표 **2.** 최대한 허용할 수 있는 방해물질과 **cyanide** 이온의 비율

방해물질	최대 비율
Cl^{-1}	$1x10^{6}$
Br^{-1}	$5x10^{3}$
I^{-1}	$1x10^{-1}$
S^{-1}	존재하지 않아야 한다.

최대한 허용할 수 있는 방해물질과 cyanide 이온의 비율을 표2에 기록하였다. 이 비율은 (방해물질)/(시료의 cyanide 농도)로 표현하였다. 만약 이 비율이 표에 기록된 값보다 클 경우 오차가 발생하지만 작을 경우 측정의 정확성이나 전극 membrane의 표면에 영향을 주지 않는다.
Cyanide 이온 전극을 사용할 때 표2를 이용하여 계산한다.
Cyanide의 농도가 $1x10^{-5}$M인 시료에서 최대한 허용할 수 있는 bromide 이온의 농도는 얼마인가?

$$\frac{[\ Br^{-1}\ ]}{[\ CN^{-1}\ ]} = 5x10^{3}$$

$$[\ Br^{-1}\ ] = 5x10^{3x}[\ CN^{-1}\ ]$$

$$= (5x10^{3})x(1x10^{-5})$$

$[\ Br^{-1}\ ] = 5x10^{-2}$M = 방해작용 없이 최대한 존재할 수 있는 bromide의 농도

2. 착물 형성

전체 농도, C_t는 용액에서 free ion 농도(C_f)와 착물을 이루었거나 결합된 이온(C_c)로 구성된다.

$$C_t = C_f + C_c$$

전극은 단지 free ion만을 감응하기 때문에 용액 내에 착물을 형성하는 물질은 측정되는 이온의 농도를 감소시킨다.
수소이온과 많은 금속이온은 cyanide 이온과 착물을 형성하여 측정되는 농도를 감소시킨다. 전극은 단지 free cyanide 이온만을 측정하기 때문에 10M NaOH(ISA)를 사용하여 수소이온에 의한 착물형성을 제거한다.
EDTA는 많은 금속 이온(예를 들어, cadmium, copper, nickel, and zinc etc.)과 cyanide 이온의 착물을 분해하는데 사용한다. 시료 용액의 pH를 ~4로 맞추기 위해서 cyanide의 농도가 10 pm이나 $1x10^{-3}$M을 넘지 않는 시료에 acetic acid를 첨가한다. EDTA(disodium)을 약 0.02M (혹은 약 0.76 g Na_2EDTA/(100 ㎖ 시료))이 되도록 첨가한다. 후드에서 혼합물을 약 50℃로 약 5분 동안 가열하여 착물을 분해하는 속도를 빠르게 한다. 용액을 냉각시킨 후 10M NaOH(ISA)를 pH~13까지 첨가한다. 금속의 EDTA 착물은 매우 천천히 분해되기 때문에 cyanide는 측정농도에서 free하게 오랫동안 유지된다.
이 방법은 silver, mercury, gold, 혹은 cobalt에 대해서는 사용하지 않는다. 이 금속들은 cyanide와 매우 강하게 결합하기 때문이다.

표 **3.** 온도에 따른 전극의 기울기 값

온도 (℃)	S
0	54.20
10	56.18
20	58.17
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

3. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 ¡ 1℃ 내에 있어야 한다. 1.0x10^{-3}M 에서 1℃ 온도차로 인해 2% 오차가 발생된다. 전극은 용해도 평형 영향을 받으므로 기준 전극의 전위값은 온도에 따라 천천히 변한다. 전극의 기울기는 Nernst equation에서 factor "S"로 나타내고 이 값은 온도에 따라서 변화한다. 표3은 온도의 변화에 따른 이론적인 기울기 값이다. 온도의 평형이 이루어 졌다면 pHoenix Cyanide Ion Electrode는 0℃ ~ 80℃의 온도범위에서 사용할 수 있다. 그러나 실온이 아닌 다른 온도에서 측정할 경우 평형에 도달하는 데 1시간 정도가 소요된다.

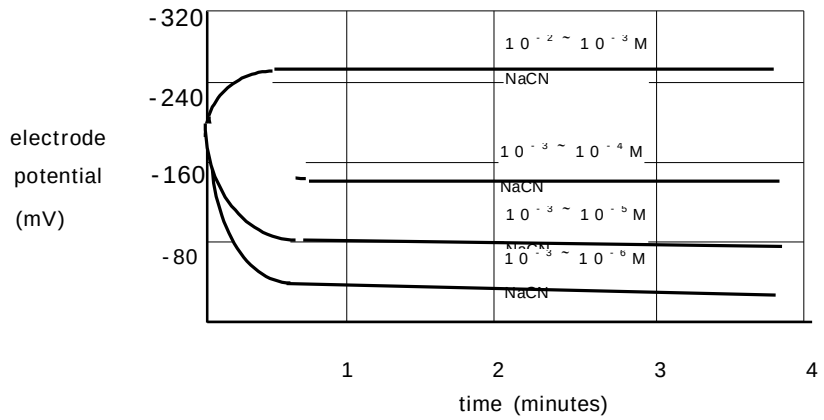
전극의 감응

Cyanide 농도의 변화에 따라서 변화하는 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 표시하여 57 mV/decade의 기울기의 일직선을 얻는다(그림 2 참고).

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

전위의 읽는 값이 계속 변하거나 전극의 기울기가 감소할 경우 전극의 membrane을 닦아줄 필요가 있다.

그림 **1. NaCN** 농도에 따른 전극의 감응 시간



막**(membrane)**을 닦는 방법

1. Polishing paper를 이용한다면, 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 반복실행한다.

증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 $1x10^{-4}$M 혹은 1 ppm 표준용액에 전극의 끝부분을 넣어둔다.

검출 한계

$5x10^{-6}$ ~ $1x10^{-2}$M의 cyanide는 cyanide 전극으로 측정할 수 있다. 그렇지만 cyanide 이온은 전극의 membrane을 공격하기 때문에 $1.0x10^{-3}$M 이상에서는 연속적인 측정이 아닐 경우에만 가능하다.

전극은 낮은 농도에서 시료의 cyanide 뿐만 아니라 membrane으로부터 용해된 이온에도 감응한다. 그림 1은 실제감응(solid line)과 비교하여 이론적인 감응(점선)을 보여준다. 만약 측정이 $8x10^{-6}$M 미만에서 비선형영역에서 이루어질 경우 낮은 농도의 측정방법을 이용한다.

플라스틱 lab-ware를 이용하여야 하고 낮은 농도의 cyanide 측정을 할 경우 cyanide의 손실을 피하기 위해 비이커를 parafilm으로 덮어야 한다. Meter의 읽는 값을 취하기 전에 안정화시키는 시간을 더 오랫동안 가진다면 더 좋은 결과를 얻는다.

pH 효과

Cyanide 전극은 **pH 11 ~ 13**에서 사용할 수 있다. 용액 내의 모든 cyanic acid를 cyanide로 전환시키기 위해서 추천된 ISA를 사용하여 시료의 pH를 11이상으로 맞추어야 한다.

전극의 수명

Cyanide 전극은 보통 실험실에서 사용할 경우 6달 정도 사용할 수 있다. 사용에 따라 작동 수명이 몇 달로 단축될 수 있다. 감응 시간이 증가하고 보정곡선의 기울기가 감소할 경우에 전극을 교체하여야한다.

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 ㎖ 비이커에 증류수 100 ㎖와 10 M NaOH인 ISA 1 ㎖를 넣어 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다(용액 A). Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝을 용액에 넣는다.

2. 피펫을 사용하여 $1.0x10^{-2}$ M 혹은 1000 ppm cyanide 표준용액 1 ㎖를 앞에서 준비한 용액(A)에 첨가한다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
3. 피펫을 사용하여 위(2)에서 사용한 동일한 cyanide 표준용액 10 ㎖를 앞에서 준비한 용액(A)에 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.

두 기록된 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 ℃라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 57 ¡ 2 mV의 차가 얻어진다. 만약 전위의 변화가 이 영역을 벗어날 경우 문제해결 방법을 참고한다.

기울기는 농도가 10배로 변화할 때 나타나는 전위의 변화로 정의된다.

2. Ion meter 이용

1. $1.0x10^{-2}$M 혹은 1000 ppm cyanide 표준용액으로 serial 희석 방법을 이용하여 농도가 10배로 변화하는 낮은 농도의 cyanide 표준용액을 두 가지 준비한다(용액 A).
2. 위에서 준비한 용액(A) 중 농도가 낮은 표준용액 100 ㎖ 와 ISA 1 ㎖를 150㎖ 비이커에 넣는다. 비이커를 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어주고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인한다.
3. Meter를 측정한 표준용액의 농도에 맞추고 meter 제조회사의 설명서에 따라서 이 값을 memory로 고정시킨다.
4. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
5. 위에서 준비한 용액(A)중 농도가 높은 표준용액 100 ㎖와 ISA 1 ㎖를 150 ㎖ 비이커에 넣어 자석교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어준 후 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
7. Meter를 측정한 표준용액의 농도에 맞추고 이 값을 memory로 고정시킨다.

Meter 제조회사의 설명서에 따라서 전극의 기울기를 읽는다. 기울기가 93-100%이면 올바른 전극의 작동을 나타낸다. 만약 기울기가 이 영역 내에 있지 않다면 문제해결방법을 참고한다.

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

5. 측정 방법

<u>Cyanide 이온의 직접 측정</u>(* 측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다)

; 직접측정에는 pH/mV meter를 이용하는 경우와 Ion meter를 이용하는 경우 두 가지가 있다. 시료와 표준용액의 이온세기는 ISA를 맞춤으로써 같아진다. 시료와 표준용액의 온도는 같아야 한다.

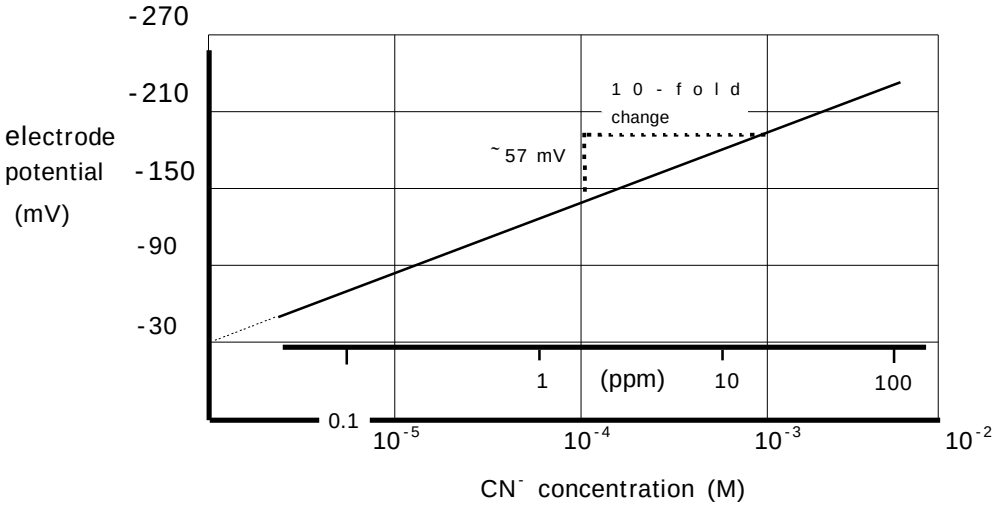
1. pH/mV meter 이용

1. 0.01M 혹은 1000 ppm의 표준용액을 serial 희석하여 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5}M, 혹은 10, 1, 0.1 ppm 표준용액을 준비한다. 시료가 0.1M 이상의 이온세기를 가진다면 시료와 비슷한 조성을 가진 표준용액을 준비한다.
2. 위에서 준비한 용액 중 가장 묽게 희석시킨 용액($1.0x10^{-5}$M 혹은 0.1 ppm) 100 ㎖를 150 ㎖ 플라스틱 비이커에 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어주면서 10M NaOH (ISA) 1 ㎖를 첨가한다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다.
3. 자석교반기에 중간 농도의 용액($1.0x10^{-4}$M 혹은 1 ppm) 100 ㎖를 150 ㎖ 플라스틱 비이커에 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어주면서 10M NaOH(ISA) 1 ㎖를 가한다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.

Meter의 읽는 값이 안정해지면 값을 기록한다.

4. 가장 농도가 큰 용액(10^{-3} M 혹은 10 ppm) 100 ㎖을 150 ㎖ 플라스틱 비이커에 넣고 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어주면서 10M NaOH(ISA) 1 ㎖를 첨가한다. 증류수를 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정되면 mV 값을 기록한다.
5. 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따른 mV(세로 축)을 표시하여 그래프를 작성한다. 1.0 x 10^{-5}M 이하로 보정곡선을 연장하여 그린다. 아래의 그림2는 일반적인 보정곡선이다.

그림 **2. Cyanide** 전극의 보정곡선



곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 결정하는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형의 영역에서는 측정 point가 첨가된다. 비선형부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형부분에서는 직접 측정 방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 측정방법을 이용한다.

6. 150 ㎖ 플라스틱 비이커에 시료 100㎖와 10M NaOH(ISA) 1㎖를 넣고 비이커를 자석교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 직접 농도를 직접 구한다.
7. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 온도(실온)의 변화가 없다는 가정 하에 중간농도의 표준용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정화되면 위의 단계 3에 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. 1.0x10^{-2} M 혹은 1000 ppm cyanide 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 cyanide 표준용액을 2가지 준비한다. 150 ㎖ 비이커 두개를 준비하여 위의 표준용액 100 ㎖를 각각 넣고 ISA 1 ㎖를 각각에 첨가한다.
2. 위에서 준비한 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인한다.
3. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
4. Meter를 측정한 cyanide 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정되면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
5. 증류수로 전극의 끝부분을 세척하여 건조시킨다.

6. 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
7. 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
8. Meter를 측정한 cyanide 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정되면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 값을 memory하여 고정시킨다.
9. 낮은 농도($8x10^{-6}$M 혹은 0.2 ppm)의 시료를 측정할 경우에, 세척하여 건조시킨 전극을 증류수 100 ㎖와 ISA 1 ㎖를 포함하는 용액에 넣어 meter의 읽는 값이 안정되면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕 값을 고정시킨다.
10. 150 ㎖ 비이커에 시료 100 ㎖와 ISA 1 ㎖를 넣고 자석 교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 읽는 값이 안정되면 meter display로부터 직접 농도를 구한다.
11. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 실온에서 변화가 없다는 가정 하에 전극의 끝부분을 첫 번째 cyanide 표준용액에 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정된 후 이 값을 위의 단계 4에 기록된 값과 비교한다. 이 두 값이 0.5 mV 이상 차이가 나거나 실온에서 변화할 경우 위의 2 ~ 10 단계를 반복해야 한다. Meter를 매일 새로 보정해야 한다.

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

낮은 농도의 Cyanide 측정 ; pH/mV meter 이용

보정곡선의 비선형부분($8x10^{-6}$M 혹은 0.2 ppm)에서 아래에 설명된 낮은 농도의 cyanide 측정방법 사용한다(그림1 참조). Silver/sulfide 이온 전극을 이용하여 측정하는 적정과 같은 좀더 정확한 검출은 이 농도 이하를 더 자세히 측정할 수 있다.

1. $1.0x10^{-2}$M 혹은 1000 ppm cyanide 표준용액을 serial 희석하여 $1.0x10^{-3}$M 혹은 10 ppm cyanide 표준용액 100 ㎖를 준비한다.
2. 150 ㎖ 플라스틱 비이커에 증류수 100 ㎖와 ISA 1㎖를 넣는다. 이 용액을 자석교반기로 일정하게 저어주면서 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter가 mV mode로 있는지를 확인한다.
3. 표4를 참고하여 $1.0x10^{-2}$M 혹은 1000 ppm 표준용액을 첨가하여 용액을 준비한다. Meter의 읽는 값이 안정된 후, 그 값을 각각 기록한다.
4. 그림 2에서와 같이 농도(가로 축-로그형태)의 변화에 따른 전극 전위, mV(세로축)를 semi-logarithmic graph 종이에 표시하여 그래프를 작성한다. 전극을 매시간 확인하기 위해서 마지막 용액을 보관한다.
5. 150 ㎖ 비이커에 시료 100 ㎖와 ISA 1 ㎖를 넣고 자석교반기로 일정하게 저어주면서 세척하여 건조시킨 전극의 끝부분을 용액에 넣는다. Meter의 읽은 값이 안정되면 mV 전위를 기록한다. 낮은 농도의 보정곡선으로부터 농도를 결정한다. 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로 준비한다.

표 **4.** 낮은 농도의 **cyanide** 측정에 대한 단계별 보정값

단계	피펫	첨가 부피(㎖)	농도 M	농도 ppm
1	A	0.1	$1.0x10^{-6}$	0.01
2	A	0.1	$2.0x10^{-6}$	0.02
3	A	0.2	$4.0x10^{-6}$	0.04
4	A	0.2	$6.0x10^{-6}$	0.06
5	A	0.4	$9.9x10^{-6}$	0.10
6	B	2.0	$2.9x10^{-5}$	0.29
7	B	2.0	$4.8x10^{-5}$	0.48

피펫 A = 1 ㎖ graduated pipet

피펫 B = 2 ㎖ pipet

용액 : 단계 2에서 준비한 것과 같이 증류수 100 ㎖와 ISA 1㎖에 $1x10^{-3}$M 혹은 10 ppm 표준용액을 첨가한다.

6. 전극 이론

전극의 작동

pHoenix Cyanide Ion Electrode는 epoxy 혹은 glass body에 부착되어 있는 고체 membrane으로 구성되는데 이 membrane은 무기물질의 silver 화합물들의 혼합물을 포함한다. Membrane이 cyanide 이온을 포함하는 용액과 접촉할 때 membrane사이에서 전위가 발생한다. 이 전극의 전위는 pH/mV meter 혹은 특별한 이온 meter를 이용하여 일정한 기준 전위에 대하여 측정된다. 측정된 전위에 해당하는 cyanide 이온의 농도는 Nernst equation에 의해 설명된다.

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

where :

E = 측정된 전극 전위

E_0 = 기준 전위(상수)

S = 전극의 기울기 (~57mV/decade)

X = 용액에서 cyanide 이온의 농도

활동도(X)는 용액 내에서 이온의 효과적인 농도를 나타낸다. 전체 cyanide 이온 농도(C_t)는 착물화된 cyanide 이온(C_b)과 free cyanide 이온(C_f)을 포함한다. Cyanide 전극은 단지 free ion에 해당되기 때문에 free ion의 농도는 다음과 같다.

$$C_f = C_t - C_b$$

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

∑ = 용액내의 모든 이온의 합

감지되는 이온의 농도에서 이온세기가 일정하면서 높은 경우에 활동도 계수(γ)는 일정하고 활동도(X)는 농도에 비례한다.

여러 농도에서 이온 세기를 일정하면서 높은 값으로 유지하기 위해서 cyanide 이온을 포함하는 모든 시료와 표준용액에 ionic strength adjuster(ISA)를 첨가한다. Cyanide 전극에 대해 적합한 ISA는 sodium hydroxide, NaOH이다. 이 용액 이외에 다른 용액은 용액에 포함되는 이온이 cyanide 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 발생한다. 기준전극이 표준용액에서 뿐만 아니라 시료용액에 있을 때 같게 나타나거나 액체 접촉 전위로 인해 변화되는 이 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 solution은 투명해야 한다. 만약 양전하와 음전하가 시료로 이동되는 속도가 같다면 접촉전위는 고려하지 않아도 된다.

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 구성성분이다. 대부분의 meter는 설명서에 있는 방법을 확인하는 기구로 제공되고 문제해결을 위해 필요하다. 앞에서 설명된 방법을 고려하여 지시된 바와 같이 meter가 작동하는지 그리고 모든 단계에서 안정한지를 확인한다.

2. Plastic-ware (비이커, 피펫등)

정확한 측정을 하기 위해서는 plastic-ware가 항상 깨끗해야 한다. Plastic-ware는 순한 세척제로 깨끗이 닦아 증류수로 세척하여 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 cyanide 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 TISAB를 사용하여 용액의 pH와 이온세기를 맞춘다.
   - 올바르고 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 응답에 영향을 주거나 물리적으로 방해를 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.
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기 방울을 제거한다.
	기준 전극이 채워지지 않음	기준전극을 다시 채운다.
	전극이 용액에 담겨있지 않음	전극을 용액에 넣는다.
	전극의 결함	전극의 작동을 확인한다.
Meter에 표시되는 값이 안정 하지 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 공기 방울을 제거한다.
	전극의 결함	전극을 교체한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	cyanide 표준용액에 전극을 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.
	시료에 착물을 형성하는 물질이 포함되어 있다.	착물형성 란을 확인한다.
	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.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기 방울을 제거한다.
	시료에 착물을 형성하는 물질이 포함되어 있다.	착물형성 란을 확인한다.
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. $1x10^{-3}M = 26$ ppm as CN^{-1}
	시료내에 착물을 형성하는 물질이 포함되어 있다.	착물형성 란을 확인한다

8. Cyanide 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : $1x10^{-2}$M ~ $5x10^{-6}$ M
(260 ~ 0.1 ppm)
pH 범위 : 11~13
온도 범위 : 0 ~ 80 ℃
저항 : < 1MΩ
재현성 : ¡ 2%
크기 : 길이 - 110 ㎜
지름 - 12 ㎜
케이블 길이 : 1 m
보관 : ISA가 첨가된 cyanide 표준용액에 보관한다.

9. 구매에 필요한 자료

P/N	설명
CN01501	Cyanide Ion Electrode, mono (reference electrode necessary), epoxy body
CN01502	Cyanide Ion Electrode, combination, glass body
CN01503	Cyanide Ion Electrode, combination, epoxy body
5731429	Reference Electrode, double junction, sleeve, epoxy body, for use with the CN01501
CN0IS01	Ionic Strength Adjuster (ISA), 10M NaOH
R001011	Electrode Filling Solution, 4M KCl/AgCl, 125 ㎖, for the 5731429 inner chamber
R001015	Electrode Filling Solution, 1M KNO_3, 125 ㎖, for the 5731429 outer chamber and the CN01502 electrode
R001046	Electrode Filling Solution, 1M KNO_3/0.1M KCl, 125 ㎖, for the CN01503 electrode
CN01507	Polishing Paper for the Cyanide Ion Electrodes

◈ 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 Solution제거 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 **6**개월이 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 **6**달 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 발생된 사항에 대해서는 교환이 불가합니다**.**

7) 본 이온전극 사용설명서를 숙지하시고 이온전극을 사용하시기 바랍니다**.**