

Potassium 전극 설명서

목 차

Introduction

기본 장치	2
준비 용액	2
전극의 조립방법 및 보관방법	
조립방법	3
보관방법	3
측정시 유의사항	
측정시 유의사항	3
시료의 조건	3
측정 단위	3
전극의 특성	
재현성	4
전극의 작동에 영향을 주는 요소	4
방해물질	4
온도의 영향	4
전극의 감응	5
검출한계	5
pH 효과	6
전극의 기울기 확인	6
pH/mV meter 이용	6
Ion meter 이용	6
측정방법	
Potassium의 직접 측정	7
pH/mV meter 이용	7
Ion meter 이용	8
pH/mV meter를 이용한 낮은 농도의 potassium 측정	9
Ion meter를 이용한 낮은 농도의 potassium 측정	9
전극 이론	
전극의 작동	9
문제해결방법	11
Potassium 전극의 기본적인 특성	12
구매에 필요한 자료	12

1. Introduction

pHoenix Potassium Ion Electrode는 수용액에서 potassium 이온을 빠르고, 간단하며 정확히 경제적으로 측정하는데 이용된다.

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 Potassium Ion Electrode, Cat. No. KO01501** (기준 전극 필요), 혹은 **pHoenix Potassium Combination Ion Electrode, Cat. No. KO01502.**
5. **pHoenix Double Junction Reference Electrode, Cat. No. 5771427** 혹은 **5771405**
(KO01501 사용할 경우) 내부 junction의 **pHoenix Filling Solution, Cat. No. R001011,**
외부 junction의 **pHoenix Filling Solution, Cat. No. R001035**

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. **pHoenix Ionic Strength Adjuster, 5M NaCl, Cat. No. KO0IS01.**
제조 방법 : 100 ml volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 NaCl 29.2 g을 넣은 후 플라스크를 저어 고체를 녹인다. 증류수로 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다. 시료와 표준용액 100 ml에 ISA 2ml를 첨가하여 ion background strength 0.10M을 맞춘다.
3. **pHoenix Potassium Standard, 0.1M KCl, Cat. No. KO0AS01.**
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 KCl 7.46 g을 넣어 플라스크를 흔들어 녹인 후 증류수를 표시부분까지 채운다. 플라스크에 뚜껑을 덮고 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다.
4. **pHoenix Potassium Standard, 1000 ppm, Cat. No. KO0AS02.**
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 0.1 M 표준용액 256 ml를 첨가한다. 증류수를 표시부분까지 채워 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시킨다.

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 조립방법 및 보관방법

조립방법

전극의 끝부분에 덮여 있는 고무 뚜껑과 기준 전극의 filling hole을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극의 염다리를 적합한 filling solution으로 채운다. 전극을 meter에 연결한다.

보관방법

pHoenix potassium 이온 전극을 $1 \times 10^{-2}M$ 의 potassium 표준용액에 짧은 시간동안 보관한다. 3주 이상 저장할 경우, potassium 전극을 세척하여 건조시킨 후 전극의 끝에 뚜껑을 끼운다. 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 염다리)에서 filling solution을 따라버린 후 filling hole을 고무밴드로 막고 고무 뚜껑을 전극의 끝에 끼운다.

3. 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정이 가능하다.
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 맺혀 있을 경우 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.
5. Potassium 전극 막의 표면이 오염되었을 경우 전극의 감응이 느려진다. 이러한 경우에 약5분 동안 전극을 증류수에 담가 놓은 후 막을 세척하여 약 5분 동안 희석한 표준용액에 다시 넣어 둔다.
6. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질을 준비한다.
7. 측정하기 전에 농도가 짙은 시료(0.1M 이상)를 희석시킨다.

시료의 조건

시료와 표준용액은 같은 온도에서 측정해야 한다. 두 용액의 온도가 $1^{\circ}C$ 차이날 경우 약 2%의 오차가 발생한다. 측정온도는 보통 $40^{\circ}C$ 보다 낮아야 하지만 예외적으로 연속적인 측정이 아닐 경우 $50^{\circ}C$ 까지 허용된다.

모든 시료와 표준용액은 수용액 상태이어야 하고 유기용매가 포함되어 있지 않아야 한다. 방해물질은 표2를 참고한다.

측정단위

Potassium의 농도는 parts/million as potassium, parts/million as KCl, moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측정된다.

표 1. 농도의 단위 변환 factors

ppm K ⁺	ppm KCl	moles/liter K ⁺
3.91	7.46	1x10 ⁻⁴
39.10	74.60	1x10 ⁻³
391.00	746.00	1x10 ⁻²

4. Potassium 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 양이온이 만약 많은 양으로 존재한다면 potassium 이온 전극을 사용할 때 측정을 방해하여 오차를 발생시키고 전극의 drift에 대한 요인이 된다.

기록되어 있는 이온으로부터 큰 방해받을 경우 전극의 drift가 발생하고 감응이 느려진다. 이때 증류수에 1시간 동안 그리고 potassium 표준용액에 2시간 동안 담가놓는다.

표 2. KCl의 양에 따라 10% 오차를 발생시키는 방해물질의 농도 ; 이온 세기의 background는 0.12 M NaCl이다.

방해물질(moles/liter)	10 ⁻² M K ⁺	10 ⁻³ M K ⁺	10 ⁻⁴ M K ⁺
Cs ⁺	3.0x10 ⁻³	3.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁵
NH ₄ ⁺	1.0x10 ⁻²	1.0x10 ⁻³	1.0x10 ⁻⁴
Tl ⁺	6.0x10 ⁻²	6.0x10 ⁻³	6.0x10 ⁻⁴
H ⁺	1.0x10 ⁻¹	1.0x10 ⁻²	1.0x10 ⁻³
Ag ⁺	1.0x10 ⁺¹	1.0	1.0x10 ⁻¹
+Tris ⁺	1.0x10 ⁺¹	1.0	1.0x10 ⁻¹
Li ⁺	2.0x10 ⁺¹	2.0	2.0x10 ⁻¹
Na ⁺	2.0x10 ⁺¹	2.0	2.0x10 ⁻¹

+Tris⁺은 tris(hydroxymethyl)aminomethane이다.

방해물질(ppm)	100 ppm K ⁺	10 ppm K ⁺	1 ppm K ⁺
Cs ⁺	1.0x10 ²	1.0x10 ¹	1.0
NH ₄ ⁺	2.7x10 ²	2.7x10 ¹	2.7
Tl ⁺	3.1x10 ³	3.1x10 ²	3.1x10 ¹
H ⁺	1.6pH	2.6pH	3.6pH
Ag ⁺	2.7x10 ⁵	2.7x10 ⁴	2.7x10 ³
+Tris ⁺	3.1x10 ⁵	3.1x10 ⁴	3.1x10 ³
Li ⁺	3.5x10 ⁴	3.5x10 ³	3.5x10 ²
Na ⁺	1.1x10 ⁵	1.1x10 ⁴	1.1x10 ³

2. 온도의 영향

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

1×10^{-3} M 용액에서 1°C 온도차로 인해 2% 오차가 발생한다.

만약 온도의 평형이 이루어졌다면, potassium 이온 전극은 연속적으로 $0-40^\circ\text{C}$ 온도에서, 연속적으로 측정하지 않을 경우 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 에서 사용할 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

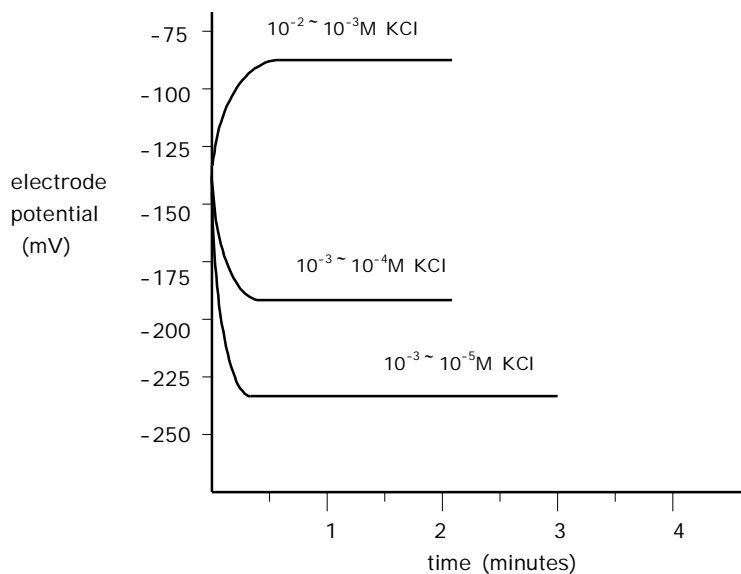
온도 ($^\circ\text{C}$)	S
0	54.20
10	56.18
20	58.16
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

전극의 감응

Potassium 농도에 대한 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 표시하여 58 mV/decade의 기울기의 일직선이 얻어진다(그림 2 참고).

전극 전위의 안정성이 99%에 도달하는데 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은 1×10^{-5} M 이상의 potassium 농도에서 1분 이내이지만 검출한계 부근에서는 몇 분이 소요된다(그림 1 참조).

그림 1. KCl의 변화에 따른 전극의 감응 시간



검출 한계

순수한 potassium chloride 용액에서 전극의 검출한계는 용액의 농도가 1M 이상일 경우이다. 그러나 순수한 용액에 다른 이온이 존재할 경우 용액의 농도가 $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ 이상에서 검출 한계를 보인다. 기준전극에서 발생하는 액체 접촉 전위와 염의 추출 효과의 가능성이 이 검출한계에 영향을 준다. 어떠한 염은 높은 농도에서 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.

감지 module에서 이온 exchanger의 낮은 용해도는 전극의 이론적인 응답으로부터 편차를 발생시키고 더 낮은 검출 한계를 나타낸다. 그림 2는 실제 응답과 비교하여 낮은 농도의 potassium chloride의 이론적인 감응을 나타낸다. 낮은 농도의 측정은 potassium 측정이 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ (0.39 ppm potassium) 이하에서 실시하여야 적당한 값을 얻을 수 있다.

pH 효과

전극을 넓은 pH 영역 전체에서 이용할 수 있지만 수소이온은 낮은 농도의 potassium 이온의 측정을 방해한다. 표2는 낮은 농도의 측정이 수소 이온의 방해 때문에 발생하는 10% 오차를 제외한 다른 오차 없이 이루어질 수 있는 최소한의 pH를 결정하는데 이용된다.

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 ml와 ISA 2 ml를 넣어 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
2. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝을 용액에 넣는다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
3. 피펫을 사용하여 0.1 M 혹은 1000 ppm potassium 표준용액 1 ml를 앞에서 준비한 용액에 첨가한다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
4. 피펫을 사용하여 (3)에서 사용된 동일한 potassium 표준용액 10 ml를 앞(1)에서 준비한 용액에 넣고 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다. 기록된 두 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 °C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 58 ; 2 mV의 차이가 얻어진다. 만약 전위의 변화가 이 영역을 벗어날 경우 문제해결방법 란을 참고한다.
기울기는 농도가 10배로 변화할 때 나타나는 전위의 변화로 정의된다.

2. Ion meter 이용

1. 0.1 M KCl 혹은 1000 ppm K^+ 표준용액으로 serial 희석 방법을 이용하여 농도가 10배로 변화하는 낮은 농도의 potassium 표준용액을 두 가지를 준비한다.
2. 150ml 비이커에 위에서 준비한 용액 중 농도가 낮은 표준용액 100ml와 ISA 2ml를 넣는다. 비이커를 자석교반기로 일정한 속도로 저어주고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. (측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
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 비이커에 높은 농도의 표준용액 100 ml와 ISA 2 ml를 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 영역을 벗어난다면 문제해결방법을 참고한다.

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

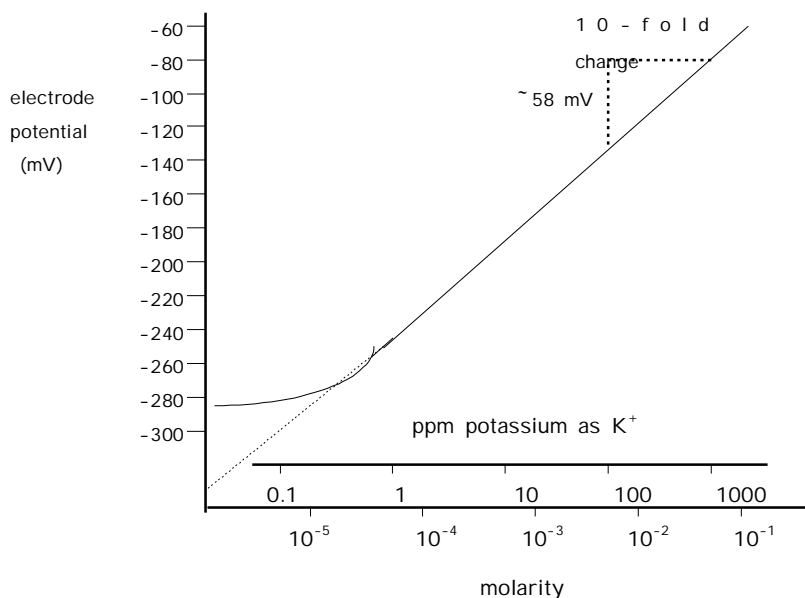
5. 측정 방법

Potassium | 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 혹은 1000 ppm의 표준용액을 serial 희석하여 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 혹은 100, 10, 1 ppm 표준용액을 준비한다. 표준용액 100ml당 ISA 2ml를 각각 첨가한다.
2. 자석교반기에 희석시킨 용액 중 가장 묽은 용액(10^{-4} M 혹은 1 ppm)을 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
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 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다.
4. 가장 농도가 큰 용액(10^{-2} M 혹은 100 ppm)을 교반기로 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝을 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) 값을 표시하여 그래프를 그린다. 1.0×10^{-5} M 이하로 보정곡선을 연장하여 그린다. 아래의 그림 2는 일반적인 보정곡선이다.
곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 얻는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정한다. 선형부분에서는 직접 측정 방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 측정방법을 이용한다.

그림 2. Potassium 전극의 보정곡선



6. 150ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 비이커를 자석교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 직접 농도를 직접 구한다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
7. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 위의 2~5 단계를 반복하여 실행한다.

2. Ion meter 이용

1. 0.1 M 혹은 1000 ppm potassium 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 potassium 표준용액을 2가지 준비한다. 150 ml 비이커 두개를 준비하여 위의 표준용액 100 ml를 각각 넣고 ISA 2 ml를 각각에 첨가한다.
2. 위에서 준비한 두 표준용액 중 낮은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다). Meter가 농도 mode로 되어 있는지를 확인한다.
3. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
4. Meter를 측정한 potassium 표준용액의 농도에 맞추고 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 저어주고 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
7. Meter를 측정한 potassium 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
8. 낮은 농도의 시료를 측정할 경우에, 세척하여 건조시킨 전극을 증류수 100ml와 ISA 2ml를 포함하는 용액에 넣어 meter의 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 meter에 바탕 값을 고정시킨다.
9. 150ml 비이커에 시료 100ml와 ISA 2ml를 넣고 자석교반기로 저어준다. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 읽는 값이 안정해지면 meter display로부터 직접 농도를 구한다.
10. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 위의 2-7(2-8) 단계를 반복하여 실행한다.

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

낮은 농도의 potassium 측정 ; pH/mV meter 사용 이용

이 방법은 이온세기가 1.0×10^{-2} M 이하의 용액에서 이용된다. 만약 용액의 이온세기가 이보다 높고 potassium에서 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 moles/liter로 측정하는 경우에 1.0×10^{-3} M 표준용액을 준비한다. 1000 ppm 표준용액 10ml를 희석하여 ppm으로 측정하는 경우의 100 ppm 표준용액을 준비한다.
3. 150 ml 비이커에 증류수 100 ml와 낮은 농도의 ISA 1 ml를 넣어 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어준다.
4. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter가 mV mode로 되어있는지를 확인한다.
5. 1.0×10^{-3} M 혹은 100 ppm 표준용액을 첨가하여 용액을 준비한다. 표 4를 참고한다.

6. Meter의 mV 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. 150ml 비이커에 시료 100ml를 넣고 낮은 농도의 ISA 1ml를 첨가하여 자석교반기로 저어준다. 전극을 세척한 후 용액에 끝부분을 넣는다.

표 4. 낮은 농도의 potassium 측정에 대한 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	2.0	2.9×10^{-5}	2.9
7	B	2.0	4.8×10^{-5}	4.8

피펫 A = 1 ml graduated pipet

피펫 B = 2 ml pipet

용액 : 증류수 100 ml와 낮은 농도의 ISA 1ml에 1×10^{-3} M 혹은 100 ppm 표준용액을 첨가한다.

10. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록하고 낮은 농도의 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.
11. 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로 준비하고 1~2시간마다 위의 3~7 단계를 반복하여 보정곡선을 확인한다.

낮은 농도의 potassium 측정 ; pH/mV meter 이용

Ion meter와 바탕 절차를 이용하여 보통 potassium을 측정하는데 주어진 방법을 따른다.

6. 전극 이론

전극의 작동

Potassium 전극은 sensing module내에 이온 교환기를 포함하는 전극의 몸체로 구성된다. 이 sensing module은 potassium 이온에 대해서 선택적인 이온 exchanger를 포함하는 겔 형태의 친유기체 membrane으로 되어 있다. 전극 전위는 membrane이 potassium 용액과 접촉하고 있을 때 membrane을 통해서 발생한다. 디지털 pH/mV meter 혹은 특별한 이온 meter를 이용하여 일정한 기준 전위에 대하여 측정한 전위는 용액내의 potassium 이온의 농도에 의존한다. 측정된 전위에 해당하는 potassium 이온의 농도는 Nernst equation에 의해 설명된다.

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

where :

E = 측정된 전극 전위

E₀ = 기준 전위(상수)

S = 전극의 기울기 (~58 mV/decade)

X = 용액에서 potassium 이온의 농도

활동도, X는 용액 내에서 이온의 효과적인 농도를 나타낸다. 전체 potassium 농도 C_t는 free potassium 이온(C_f)와 결합되거나 착물로 형성된 potassium 이온(C_b)를 포함한다. potassium 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

활동도 계수(γ)는 일정하고 활동도(X)는 농도에 비례한다.

이온 세기를 높고 일정한 값으로 유지하기 위해서 ionic strength adjuster(ISA)를 시료와 표준용액에 넣어준다. Potassium에 대해 적합한 ISA는 염화나트륨(NaCl)이다. 이 용액에 포함되는 다른 이온은 potassium 전극의 반응을 방해하지 않는다.

다음으로 기준전극을 고려해야만 한다. 액체 접촉 전위(liquid junction potentials)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 때 날 것이라는 것을 알아두어야 한다.

기준 전극에서 liquid junction filling solution의 조성은 매우 중요하다. Filling solution에서 양이온과 음이온이 시료로 확산되는 속도는 가능한 한 거의 같아야 하고 또한 filling solution은 투명해야한다. 만약 양전하와 음전하가 시료로 이동되는 속도가 같다면 접촉전위는 고려하지 않아도 된다.

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

7. 문제해결 방법

발생 문제	요 인	문제해결방법
기울기가 낮거나 얻어지지 않음	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	표준용액이 오염되었거나 잘못 만들어짐	새로운 표준용액을 준비한다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	표준용액을 ISA로써 사용함	ISA를 사용한다.
Meter에 표시되는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	결함이 있는 sensing module	전극이 바르게 작동하는지를 확인한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 담가 공기방울을 제거한다.
	잘못 사용된 기준전극	칼로멜 혹은 Ag/AgCl (frit 혹은 fiber-type)의 기준전극을 사용하지 않는다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.
Meter에 표시되는 값이 영역을 벗어남	meter의 결함	meter의 확인 방법을 실시하여 확인한다.(meter 설명서를 참조)
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 채워지지 않음	기준전극이 filling solution으로 채워져 있는지를 확인한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	보정을 충분히 맞추지 않음	보정을 충분히 맞춘다.
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. $10^{-3}M = 39.1 \text{ ppm } K^{+1} = 74.6 \text{ ppm as KCl}$
Drift (meter에 표시되는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	potassium 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.
	결함이 있는 sensing module	전극이 바르게 작동하는지를 확인한다.

8. Potassium 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : $1 \times 10^{-6} \sim 1 \text{ M}$
($4.0 \times 10^{-2} \sim 3.94 \times 10^4 \text{ ppm}$)
pH 범위 : 2 ~ 12 (pH의 효과와 전극의 작동 확인)
온도 범위 : 0 ~ 40 °C (continue)
40 ~ 50 °C (intermittent)
저항 : 10 ~ 20 MΩ
재현성 : ± 2%
시료 : 수용액(유기 용매가 없어야 함)
크기 : 길이 - 110 mm
지름 - 12 mm
케이블 길이 : 1 m

9. 구매에 필요한 자료

P/N	설명
K 0 0 1 5 0 2	Potassium Ion Electrode, Combination, Glass Body
R 0 0 1 0 4 3	Potassium Electrode Filling Solution
K 0 0 A S 0 1	Potassium Standard, 0.1 M KCl
K 0 0 A S 0 2	Potassium Standard, 1000 ppm K^+
K 0 0 I S 0 1	Potassium Ionic Strength Adjuster (ISA), 5 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 보정곡선의 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.