

Sodium 전극 설명서

목 차

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

1. Introduction

pHoenix Sodium Ion Electrode는 수용액에서 sodium 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. 자석교반기(**magnetic stirrer**) & 교반기용 자석 막대기(**magnetic stirring bar**)
4. **pHoenix Sodium Ion Electrode, Cat. No. NA71501** (기준 전극 필요),
혹은 **pHoenix Sodium Ion Combination Glass Electrode, Cat. No. NA71502.**
5. **pHoenix Double Junction Reference Electrode, Cat. No. 5731429**
내부 junction의 **pHoenix Reference Filling Solution, Cat. No. R001011,**
외부 junction의 **pHoenix Reference Filling Solution, Cat. No. R001035**

준비 용액

1. 용액 준비를 위한 증류수
2. **pHoenix Ionic Strength Adjuster, 4M NH₄Cl/4M NH₄OH Cat. No. NA0IS01.**
제조 방법 : 1000 ml volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 ammonium chloride(NH₄Cl) 214g을 넣은 후 ammonium hydroxide(NH₄OH) 270ml를 첨가한다(ammonium hydroxide는 후드에서 다룬다). 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수로 표시 부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다.
3. **pHoenix Sodium Electrode Storage Solution, 5M NaCl, Cat. No. NA0ES01.**
제조 방법 : 100 ml 증류수에 sodium chloride(NaCl) 29.2 g을 넣어 녹인다. 100 ml storage 용액에 ISA 2 ml를 첨가한다. 전극을 증류수에 보관하거나 공기 중에 방치해두지 않는다.
4. **Dilute Electrode Rinse Solution.**
제조 방법 : 1L volumetric flask에 ISA 20ml를 넣고 증류수로 표시부분까지 채운다.
측정하는 중간에 전극을 세척하는데 이 용액을 사용한다. 전극을 증류수로 세척하지 않는다.
5. **pHoenix Sodium Standard, 0.1M NaCl, Cat. No. NA0AS01.**
제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 NaCl 5.84 g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수로 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮은 후 거꾸로 여러 번 흔들어서 용액을 혼합시킨다.
6. **pHoenix Sodium Standard, 1000 ppm Na⁺, Cat. No. NA0AS02.**
제조 방법 : NaCl 2.542 g을 넣어 위(5)와 동일한 방법으로 용액을 제조한다.
7. **pHoenix Sodium Standard, 100 ppm Na⁺, Cat. No. NA0AS03.**
제조 방법 : NaCl 0.254 g을 넣어 위와 동일한 방법으로 용액을 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 제거하기도 한다.

2. 전극의 준비과정 및 보관방법

전극 준비

전극의 끝부분에 덮여있는 고무 뚜껑과 기준 전극의 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.

전극을 사용하기 전, sodium electrode의 끝부분을 전극 보관용액(storage solution)에 하룻밤동안 넣어둔다.

전극의 보관방법

Sodium ion 전극은 sodium electrode storage solution에 저장해야 한다. 공기에 방치해두거나 증류수에 보관하지 않는다. 더 묽게 희석한 sodium chloride 용액(ISA를 사용하여 pH를 맞춘 용액)은 낮은 농도를 측정하기 전에 전극을 보관하는데 이용한다. 더 오랜 기간 동안(2주 이상) 전극을 보관할 경우에는 전극의 sensing glass를 세척하여 건조시킨 후 전극의 끝에 뚜껑(protective cap)을 끼운다. 만약 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 외부 chamber)에서 filling solution을 빼고 filling hole에 고무를 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. 측정과 측정 사이에 wash bottle에서 electrode rinse solution으로 전극을 세척한다. 깨끗하고 건조된 종이를 사용하여 오염을 방지한다. 절대 증류수를 사용하지 않는다.
4. 측정하는 사이에 electrode storage solution에 전극을 보관한다. 공기에 방치해두거나 증류수에 넣어 보관하지 않는다. 새로운 전극을 사용할 때에는 처음 사용하기 전에 electrode storage solution에 하룻밤동안 넣어둔다.
낮은 농도의 sodium을 측정할 때, 희석한 sodium chloride storage solution을 사용한다.
희석한 storage solution 100 ml에 ISA 1 ml를 첨가한다.
5. 낮은 농도의 측정(<1 ppm)에 plastic lab-ware를 이용해야 한다.
6. 모든 측정은 염기성 용액에서 이루어져야 한다. ISA로 모든 시료와 표준용액을 pH > 9로 맞춘다.

7. 높은 이온세기를 가진 시료를 측정할 경우 시료와 비슷한 조성의 표준용액을 준비한다.
8. 전극을 시료나 표준용액에 넣었을 때 membrane에 공기방울이 맺혀 있지 않아야 한다.

시료의 조건

시료의 측정 영역은 pH 9-12이다. 제공된 ISA를 사용하여 정확한 pH를 맞춘다. 시료와 표준용액은 같은 온도에서 측정해야 한다. 유리 전극의 sensing bulb는 대부분의 유기 용매에 영향을 받지 않는다.

측정 단위

Sodium의 농도는 parts/million, equivalents/liter, moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측정된다.

표 1. 농도 단위 변환 요소

ppm Na ⁺¹	moles/liter Na ⁺¹
229.90	1x10 ⁻²
22.90	1x10 ⁻³
2.30	1x10 ⁻⁴

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

표2에 기록되어 있는 양이온이 만약 많은 양으로 존재하면 sodium 이온 전극을 사용할 때 측정을 방해하여 오차를 발생시키고 전극의 drift에 대한 요인이 된다.

표 2. Sodium의 양에 따라 10% 오차를 발생시키는 방해물질의 농도

방해물질(moles/liter)	1.0x10 ⁻⁴ M	1.0x10 ⁻³ M	1.0x10 ⁻² M
Li ⁺¹	5x10 ⁻⁴ M	5x10 ⁻³ M	5x10 ⁻² M
K ⁺¹	1x10 ⁻² M	1x10 ⁻¹ M	1 M
Rb ⁺¹	3x10 ⁻¹ M	3 M	--
NH ₄ ⁺¹	3x10 ⁻¹ M	3 M	--
Ag ⁺¹	3x10 ⁻⁹ M	3x10 ⁻⁸ M	3x10 ⁻⁷ M
Tl ⁺¹	5x10 ⁻² M	5x10 ⁻³ M	--

방해물질(ppm)	1 ppm	10 ppm	100 ppm
Li ⁺¹	1.5 ppm	15 ppm	150 ppm
K ⁺¹	17 ppm	170 ppm	1700 ppm
Rb ⁺¹	1.1x10 ⁴ ppm	1.1x10 ⁵ ppm	--
NH ₄ ⁺¹	1.8x10 ³ ppm	1.8x10 ⁴ ppm	--
Ag ⁺¹	0.0001 ppm	0.001 ppm	0.01 ppm
Tl ⁺¹	4.5x10 ³ ppm	4.5x10 ⁴ ppm	--

대부분의 시료는 표2에 있는 양이온을 포함하지 않거나 만약 포함하더라도 매우 소량 포함되어 있어야한다. 모든 시료와 표준용액이 같은 농도의 ISA를 가져야만 오차가 발생되지 않는다. 위의 표에 기록되어 있는 이온으로부터 큰 방해물을 받을 경우 전극의 drift가 발생하고 응답이 느려진다. 이러한 경우에 전극을 electrode storage solution에 담가둔다. 문제가 발생했을 시에는 측정시 유의 사항을 확인한다.

2. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 같은 온도로 유지되어야한다. 1×10^{-3} M 용액에서 1°C 온도차로 인해 2% 오차가 발생한다. 전극은 용해도 평형에 영향을 받기 때문에 기준 전극의 전위 값은 온도에 따라 천천히 변한다. 전극의 기울기는 Nernst equation에서 factor "S"로 나타내고 이 값은 온도에 따라서 변화한다. 표3은 온도의 변화에 따른 이론적인 기울기 값이다.

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

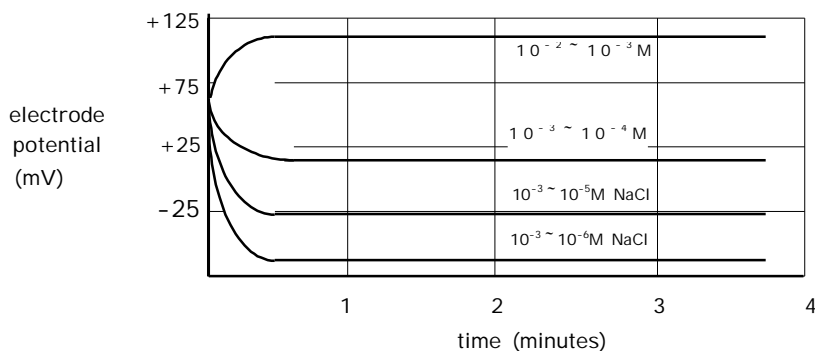
온도의 평형이 이루어졌다면 sodium ion전극은 $-5^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 사용할 수 있다. 그러나 실온이 아닌 다른 온도에서 측정할 경우 평형에 도달하는데 1시간 정도가 소요되기 때문에 가능한 한 실온에서 측정한다. 전극은 온도가 높을 경우 막(membrane)이 손상되므로 70°C 이상에서 사용하지 않는다.

전극의 감응

Sodium 농도의 변화에 따른 전극의 mV 전위를 semi-logarithmic 종이에 표시하여 56 mV/decade의 기울기의 일직선을 얻는다(그림3 참고).

전극 전위의 안정성이 99%에 도달하는데 필요한 시간, 즉 전극 감응 시간은 1×10^{-5} M 이상의 sodium 농도에서 1분 이내이지만 검출한계 부근에서는 몇 분이 소요된다(그림1 참고).

그림 1. NaCl 농도 변화에 따른 전극의 감응 시간



검출 한계

순수한 sodium 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 침전 효과가 검출한계에 영향을 준다. 어떠한 염은 높은 농도에서 전극의 membrane에 침전된다. 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.

$1.0 \times 10^{-6} \text{M}$ 혹은 0.1 ppm이하에서 free sodium ion의 농도는 염기성 용액에서 측정할 수 있다. 10^{-5}M 혹은 1 ppm이하의 측정에서는 plastic lab-ware를 사용하고 낮은 농도의 측정방법을 이용한다. Plastic lab-ware는 유리로부터 sodium이 측정에 영향을 줄 정도로 발생하기 때문에 용기의 벽에서 이러한 현상을 제거하기 위해서 사용한다.

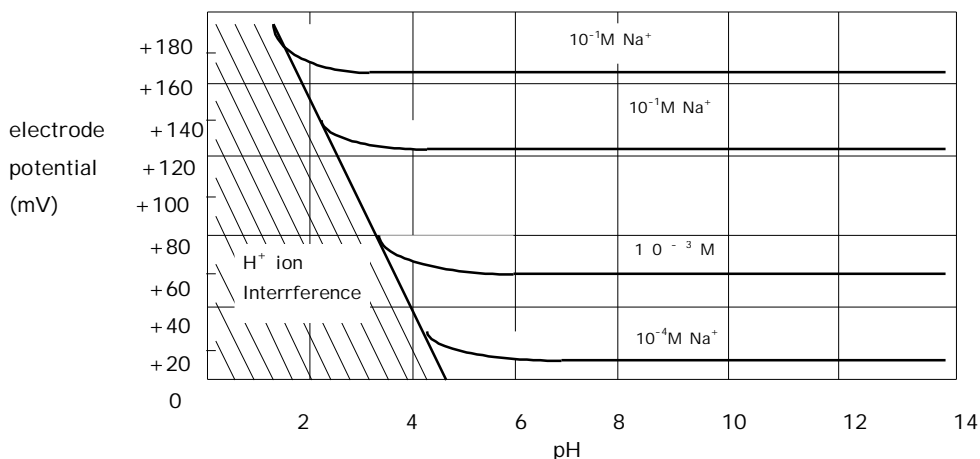
pH 효과

Sodium ion에 감응하는 전극은 용액의 pH에 영향을 많이 받는다. 모든 pH에서 전극을 이용할 수 있지만 수소이온은 낮은 농도의 sodium 이온의 측정을 방해한다(그림2 참고).

그림2에서 일직선으로 그려진 어두운 부분의 모서리는 희석한 sodium의 측정에서 수소이온의 방해가 10%이하로 되는 최소한의 pH를 나타낸다.

최상의 결과를 얻기 위해서 모든 표준용액과 시료에 ISA를 첨가하여 pH를 9 이상으로 맞추어야만 한다. pH를 원하는 값으로 맞추기 위해서 ammonium hydroxide를 첨가한다.

그림 2. 순수한 NaCl 용액에서 용액의 pH 변화에 따른 전극의 전위(25°C에서)



전극의 수명

Sodium 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 막을 교체하여야한다.

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(용액 A). Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인하고 전극의 끝부분을 용액에 넣는다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
2. 피펫을 사용하여 0.1 M 혹은 1000 ppm sodium 표준용액 1 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 첨가한다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
3. 피펫을 사용하여 위에서 사용된 동일한 sodium 표준용액 10 ml를 앞에서 준비한 용액(A)에 넣고 값이 안정해지면 그 값을 기록한다.
4. 두 기록된 값의 차이를 확인한다. 용액의 온도가 20 ~ 25 °C라는 가정 하에서 전극이 올바르게 작동하였다면 56 ± 2 mV의 차이가 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. 0.1 M NaCl 혹은 1000 ppm Na⁺ 표준용액으로 serial 희석 방법을 이용하여 농도가 10배로 변화하는 낮은 농도의 sodium 표준용액 두 가지를 준비한다.
2. 위에서 준비한 용액 중 농도가 낮은 표준용액 10 ml 와 ISA 2 ml를 150ml 비이커에 넣는다. 비이커를 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 저어주고 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. (측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다). Meter가 농도 mode로 되어 있는지를 확인한다.
3. Meter를 측정할 표준용액의 농도에 맞추고 meter 제조회사의 설명서에 따라서 이 값을 memory로 고정시킨다.
4. 전극을 증류수로 세척하여 건조시킨다.
5. 위에서 준비한 용액 중 농도가 높은 표준용액 100 ml와 ISA 2 ml를 150 ml 비이커에 넣어 자석교반기로 일정한 속도를 유지하면서 저어준 후 이 용액에 전극의 끝부분을 넣는다.
6. 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.

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

5. 측정방법

Sodium | 직접 측정 ; 직접측정에는 pH/mV meter를 이용하는 경우와 Ion meter를 이용하는 경우 두 가지가 있다.

시료와 표준용액의 이온세기는 ISA를 첨가함으로써 같아진다. 시료와 표준용액의 온도는 같아야한다.

1. pH/mV meter 이용

1. 0.1M 혹은 1000 ppm의 표준용액을 serial 희석하여 10⁻² M, 10⁻³ M, 10⁻⁴M, 혹은 100, 10ppm 표준용액을 준비한다. 표준용액 100 ml당 ISA 2 ml를 첨가한다.
만약 시료의 이온세기가 0.1M 이상이면 시료와 비슷한 조성의 표준용액을 준비한다.

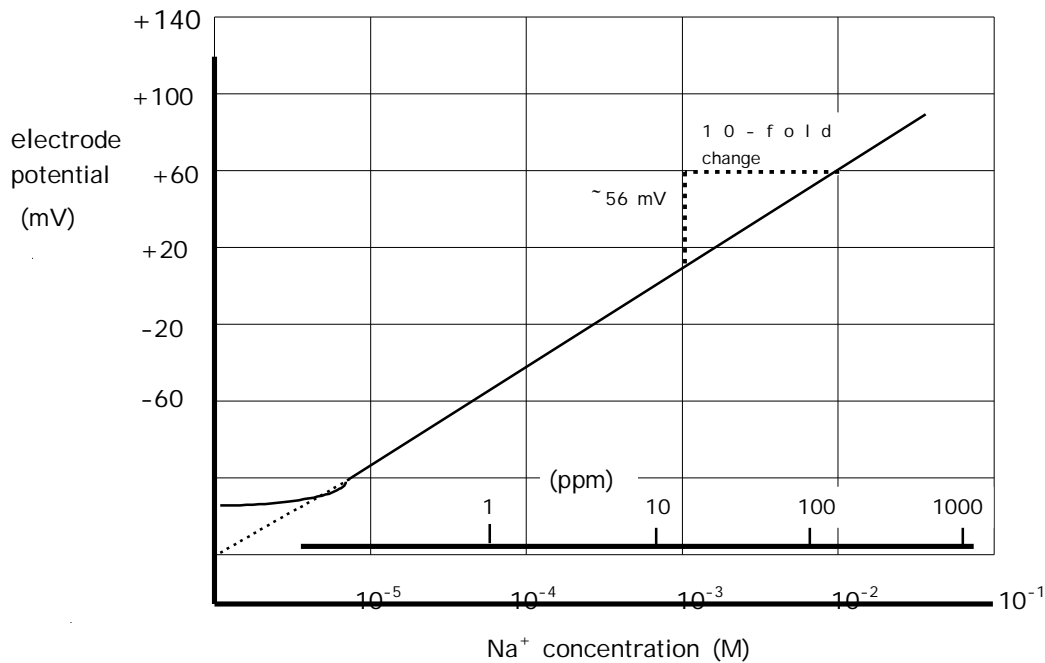
2. 위에서 회석시킨 용액 중 가장 묽은 용액($10^{-4}M$ 혹은 10 ppm)을 자석교반기로 일정하게 저어준다. Meter가 mV mode로 되어 있는지를 확인한 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 mV 값이 안정해지면 값을 기록한다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
3. 위에서 회석시킨 용액 중 중간 농도의 용액($10^{-3}M$ 혹은 100 ppm)을 자석교반기로 일정하게 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter에 표시되는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다.
4. 가장 농도가 짙은 용액($10^{-2} M$ 혹은 1000 ppm)을 교반기로 일정하게 저어준다. 증류수로 전극을 세척하여 건조시킨 후, 용액에 전극의 끝부분을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다.
5. 위에서 얻어진 data를 semi-logarithmic graph 종이 위에 농도(가로 축-로그형태)의 변화 따른 mV(세로 축)를 표시하여 그래프를 그린다. $1.0 \times 10^{-5} M$ 이하로 보정곡선을 연장하여 그린다. 이 농도이하에서의 측정은 낮은 농도의 측정 방법을 따른다.

아래의 그림 3은 일반적인 보정곡선이다.

곡선의 직선 영역에서 보정곡선을 얻는데 3가지 표준용액이 필요하다. 비선형부분에서는 측정 point를 첨가하는데 농도가 위의 표준용액보다 낮은 표준용액으로 측정을 한다.

선형부분에서는 직접 측정방법을 이용하고 비선형부분에서는 낮은 농도의 측정방법을 이용한다.

그림 3. Sodium 전극의 보정곡선



6. 시료 100ml와 ISA 2ml를 150 ml 비이커에 넣고 용액을 자석교반기로 저어준다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다). Electrode rinse solution으로 전극의 끝부분을 세척한 후 건조시켜 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 값을 기록한다. 보정곡선으로부터 시료의 농도를 직접 구한다.
7. 전극을 2시간마다 다시 보정해야 한다. 온도(실온)의 변화가 없다는 가정 하에 중간 농도의 표준용액에 전극의 끝부분을 넣는다. 읽은 값이 안정해지면 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

1. 0.1 M 혹은 1000 ppm Sodium 표준용액을 희석하여 예상되는 시료의 농도와 비슷한 sodium 표준용액을 두 가지 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 자석 교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다. Meter가 농도 mode로 있는지를 확인한다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
3. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
4. Meter를 sodium 표준용액의 농도에 맞추고 읽는 값이 안정해지면 meter 제조회사의 설명서에 따라서 memory하여 값을 고정시킨다.
5. 전극의 끝부분을 electrode rinse solution으로 세척하여 건조시킨다.
6. 높은 농도의 표준용액을 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다.
7. 전극의 끝부분을 용액에 넣는다.
8. Meter를 sodium 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(측정하는 동안에도 계속 저어준다).
11. 전극을 세척하여 건조시킨 후 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 전극을 넣는다. Meter의 읽는 값이 안정해지면 위의 단계 3에서 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.

※ 이스텍의 Ion meter를 이용할 경우 기기 설명서에 적혀진 보정 및 측정방법을 이용하여 기율기를 확인한다.

낮은 농도의 sodium 측정 ; pH/mV meter 이용

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

1. ISA 20 ml를 증류수 100 ml로 희석한다.
2. 만약 double junction reference electrode를 사용할 경우 외부 filling solution 20 ml를 100 ml까지 희석하여 기준전극을 이 용액으로 채운다.
3. 0.1M 표준용액 1 ml를 희석하여 moles/liter로 측정하는 경우에 1.0×10^{-3} M 표준용액을 준비한다. ppm으로 측정하는 경우, 1000 ppm 표준용액 10 ml를 희석하여 100 ppm 표준용액을 준비한다.
4. 150 ml 플라스틱 비이커에 증류수 100 ml와 낮은 농도의 ISA 1 ml를 넣는다. 만약 필요하다면 NH_4OH 를 첨가하여 pH를 9이상으로 맞춘다. 이 비이커를 자석교반기 위에 올려놓고 일정한 속도로 저어준다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
5. 용액에 전극의 끝부분을 넣고 meter가 mV mode로 되어있는지를 확인한다.
6. 1.0×10^{-3} M 혹은 100 ppm 표준용액을 첨가하여 용액을 준비한다. 표4를 참고한다.

표 4. 낮은 농도의 sodium 측정에 대한 단계별 보정값

단계	피펫	첨가 부피(ml)	M	농도 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.

7. Meter의 읽는 값이 안정해지면 값을 기록한다.
8. 그림 3에서와 같이 농도(가로 축-로그형태)에 대해 측정된 전극전위, mV(세로축)를 semi-logarithmic graph 종이에 표시하여 그래프를 그린다.
9. 전극을 electrode rinse solution으로 세척한 후 건조시킨다.
10. 150 ml 비이커에 시료 100 ml를 넣고 낮은 농도의 ISA 1 ml를 첨가하여 자석교반기로 저어 준다. 필요하다면 pH를 9이상으로 맞춘 후 전극의 끝부분을 용액에 넣는다(측정하는 동안에도 용액을 계속 저어준다).
11. Meter의 읽는 값이 안정해지면 mV 전위를 기록한다. 낮은 농도의 보정곡선으로부터 농도를 결정한다.
12. 낮은 농도의 보정곡선을 매일 새로이 준비한다. 2시간마다 위의 3~8 단계를 반복하여 보정 곡선을 확인한다.

낮은 농도의 sodium 측정 ; Ion meter 기용

Ion meter와 blank method를 이용하여 sodium 측정에 주어진 방법을 따른다. 낮은 농도의 sodium 측정에는 plastic lab-ware를 사용한다.

6. 전극 이론

전극의 작동

pHoenix Sodium Ion Electrode는 glass body에 부착되어 있는 sodium-selective glass membrane으로 구성된다. Membrane이 sodium 이온을 포함하는 용액과 접촉할 때 membrane 사이에서 전위가 발생한다. 이 전극의 전위는 pH/mV meter 혹은 특별한 이온 meter를 이용하여 일정한 기준 전위에 대하여 측정된다. 측정된 전위에 해당하는 sodium 이온의 농도는 Nernst equation에 의해 설명된다.

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

where :

E = 측정된 전극 전위

E₀ = 기준 전위(상수)

S = 전극의 기울기 (~56 mV/decade)

X = 용액에서 sodium 이온의 농도

활동도, X는 용액 내에서 free sodium 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

∑ = 용액내의 모든 이온의 합

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. Sodium에 대해 적합한 ISA는 ammonium chloride/ammonium hydroxide 완충용액이다. 이 용액 이외에 다른 용액은 용액에 포함되는 이온이 sodium 이온에 대한 전극의 응답을 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 것이라는 것을 알아두어야 한다.

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.

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

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. 유리기구

유리기구는 증류수로 깨끗이 세척하여 완전히 건조시킨다.

3. 전극

전극의 기율기 확인에 설명된 방법을 이용하여 전극을 확인한다.

1. 전극의 기율기를 확인할 때 증류수를 사용하였는지 확인한다.
2. 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 측정시 유의사항과 전극의 감응을 참고하여 기율기를 다시 확인한다.
3. 아직도 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 올바르게 작동하는 sodium ion 전극으로 기율기를 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 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 방해물 일으키는 물질이 있는지를 확인한다. 문제를 제거하기 위해 testing 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 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 담겨있지 않음	전극을 용액에 넣는다.
	전극의 결함	전극의 작동을 확인한다.
보정곡선은 올바르게 얻어졌으나 잘못된 값을 얻음	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.

발생 문제	요 인	문제해결방법
보정곡선은 올바르게 얻어졌으나 잘못된 값을 얻음	잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. $1 \times 10^{-3} \text{M} = 23.0 \text{ ppm as Na}^{+1}$
	시료의 pH가 너무 강산성이다.	ISA로 pH를 맞춘다.
Drift (meter에 표시되는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	전극이 방해 물질에 노출되어 있음	전극을 storage solution에 하룻밤 동안 담가둔다.
	적합하지 않은 internal filling solution	추천된 filling solution을 사용한다.
	용액이 너무 강산성이다.	ISA로 pH를 맞춘다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
기울기가 낮거나 얻어지지 않음	표준용액이 오염되었거나 잘못 만들어짐	새로운 표준용액을 준비한다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	표준용액을 ISA로써 사용함	ISA를 사용한다.
	용액이 너무 강산성이다.	ISA로 pH를 맞춘다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	전극을 storage solution에 하룻밤 동안 담가둔다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기 방울을 제거한다.
Meter에 표시되는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	meter의 결함	meter 설명서를 참고하여 확인한다.
	전극의 결함	전극을 교체한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	전극을 storage solution에 하룻밤 동안 담가둔다.
	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.

8. Sodium 전극의 기본적인 특성

농도 범위 : 1×10^{-6} (0.02 ppm)에서 포화용액의 농도까지

pH 범위 : 5 ~ 12 (Na^{+} 농도에 의존한다.)

온도 범위 : -5 ~ 70 °C

저항 : < 200 MΩ

재현성 : ± 2%

크기 : 길이 - 110 mm

지름 - 12 mm

케이בל 길이 : 1 m

보관 : ISA를 첨가한 5M NaCl 용액에 보관한다.

9. 구매에 필요한 자료

P/N	설명
NA71501	Sodium Ion Electrode, mono(reference electrode necessary), epoxy body
NA71502	Sodium Ion Electrode, combination, glass body
NA71503	Sodium Ion Electrode, combination, epoxy body
5731429	Reference Electrode, double junction, sleeve, epoxy body, for use with the NA71501
NA0AS01	Sodium Standard, 0.1M NaCl
NA0AS02	Sodium Standard, 1000 ppm Na ⁺
NA0AS03	Sodium Standard, 100 ppm Na ⁺
R001041	Reference Electrode Filling Solution, 0.1M NH ₄ Cl, for the 5731492 and NA71502 electrode
R001047	Electrode Filling Solution, 0.1M NH ₄ Cl(saturated with Ag ⁺) for the NA71503 electrode
NA0IS01	Sodium Ionic Strength Adjuster, 4M NH ₄ Cl/4M NH ₄ OH
NA0ES01	Sodium Electrode Storage Solution, 5M 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.