

HI 4101

Ammonia Ion
Selective Electrode



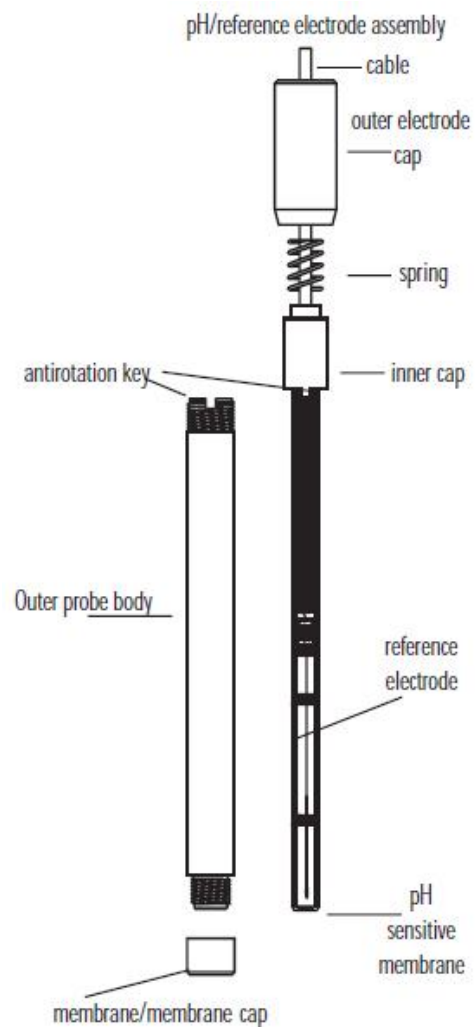
I. Introduction

HI 4101 Ammonia gas selective electrode는 폐수 샘플, 와인, 맥주와 같은 수용액에 있는 암모니아를 측정하기 위해서 디자인된 복합 전극이다. 암모늄 이온은 ISA 첨가법에 따라 암모니아 가스로 환산된 값을 측정할 수 있다.

II. 디자인 구성

HI 4101 암모니아 전극은 3개의 주요 부분으로 나뉜다.

: 멤브레인/멤브레인 캡, 회전방지 키가 있는 외부 프로브 바디, pH/레퍼런스 장비(외부 전극 캡, 스프링, 내부 캡, pH/레퍼런스 전극)



III. 작동 이론(Theory of Operation)

암모니아 전극은 은과 염화은(Ag/AgCl) 레퍼런스와 pH 측정 요소를 포함한 전위차 셀이다. 이러한 요소들은 염화물 이온이 포함된 전해질, 샘플과 격리하기 위한 PTFE로 이루어진 가스 투과성 멤브레인과 함께 열가소성 플라스틱 바디에 들어가 있다.

샘플 용액에 녹아있는 가스가 멤브레인으로 확산되고 pH 유리 표면에 있는 얇은 전해질 막을 통과하여 pH를 바꾼다. 이 과정은 얇은 막과 샘플에 있는 가스 압력이 일치할 때까지 이루어진다. pH 변화는 샘플 용액에 녹아있는 가스 농도에 비례한다.

암모니아 센서를 위한 네른스트 수식은 아래의 방정식과 같다. Potential은 암모니아 가스의 함수이며 수산화 이온과 관련된다. 내부 유리, Ag/AgCl 레퍼런스 그리고 헨리의 법칙 정수는 다음 E'와 E° 상수로 본다.

$$E = E' - 2.3RT/nF \log [A] = E^{\circ} - 0.059 \log [OH^-]$$

E = observed potential

E' = Reference and fixed internal voltages

R = gas constant (8.314 J/K Mol)

n = Charge on ion (equivalents/mol)

A_{ion} = ion activity in sample

T = absolute temperature in K

F = Faraday constant (9.648 x 10⁴C/equivalent)

IV. 필요한 장비

- 한나 HI 4222 pH/ISE/mV 기기 또는 다른 적절한 이온 또는 pH/mV Meter(참고: ISE(이온) 측정기를 이용할 수 없는 경우 log/linear 그래프 페이지를 참고할 수 있다.)
- 한나 HI 180 마그네틱 교반기 또는 대체가능한 교반 제품
(참고: 거품이나 코르크와 같은 절연물체를 두어 비커에 교반기 모터 열이 닿지 않도록 한다.)
- 2-3개의 입구와 스톱퍼가 있는 플라스크
(Necked Flask)
- HI 76404 전극홀더 또는 대체가능한 제품

V. 보정에 필요한 용액

Ionic Strength Adjuster(ISA)	HI 4001-00
Hanna 0.1 M Standard	HI 4001-01
Hanna 100 ppm N standard	HI 4001-02*
Hanna 1000 ppm N standard	HI 4001-03*

* 표시된 기준 용액의 ppm은 NH₃-N을 나타낸다.

메스피펫과 유리제품을 사용하여 샘플의 농도로 표준 용액을 희석한다. 표준 용액(농도 < 10⁻³M)은 신선한 제품을 반드시 사용한다. 용액은 밀봉된 병에 ISA를 첨가하지 않고 보관한다. HI 4001-00 ISA 용액은 각 표준용액 샘플과 측정 샘플 100mL 당 2mL씩 첨가하며, 반드시 측정 직전에 첨가한다. ISA는 샘플의 pH 또는 표준용액의 pH를 약 pH 11로 조정하며, 이 pH 수치에서 암모늄 이온은 암모니아로 전환된다. 이는 샘플과 표준용액에 용액 활성 계수를 안정시키고, 농도를 즉각적으로 측정할 수 있도록 일정한 이온 강도를 제공한다.

ISA 용액은 용액에 넣어졌는지 확인할 수 있도록 색상 구분을 제공하며, 착화제가 금속 이온(예: 구리, 아연)을 용액에서 제거하기 위하여 사용한다.

금속 이온은 암모니아 농도를 감소시킬 가능성이 있다. 만약 다른 부피의 샘플 또는 표준용액을 사용하면 각 용액의 100mL당 ISA 용액 2mL를 첨가한다.

VI. 전반적인 가이드라인

- 보정 표준용액과 샘플 용액은 반드시 같은 이온 강도를 가져야 한다. ISA 용액은 반드시 측정 바로 직전에 샘플과 표준용액에 넣는다.
- 보정 표준과 샘플 용액은 반드시 같은 온도를 가져야 한다. 마그네틱 교반기와 코르크 또는 다른 단열재를 사용하고, 단열 용기를 사용하여 열을 차단한다. 마그네틱 교반기를 사용 시 특정 사이즈의 교반 바를 사용하여 같은 속도로 교반한다.
- 표면 코팅 또는 “젖은” PTFE 멤브레인은 반응 속도에 영향을 줄 수 있다. 센서를 사용 전 점검한다. 만약 PTFE 멤브레인이 손상되었다면 교체한다.

- 다른 샘플을 측정시 전극을 탈이온수 또는 증류수로 행군다. 그리고 랩 와이프 또는 다른 부드러운 일회용 천으로 가볍게 두드려 건조시킨다.
- 보정을 매 1~2시간마다 점검한다.
- 센서를 약 20°정도 기울여 넣어 온도 차에 의해서 공기방울이 전극에 달라붙는 것을 줄인다.
- 용기를 플라스틱 랩으로 닫거나 또는 2-3개의 입구가 있는 플라스크(Necked Flask)를 사용해 가스가 빠져나가는 것을 방지한다.
- 멤브레인 표면에 있는 충전 용액을 교체하기 위해 천천히 케이블을 당긴다. 재보정이 필요하다.

VII. 내부 전극 점검

전극을 처음 사용하거나 보관 이후 다시 사용시 내부 전극의 활성화 및 pH 전극처럼 점검이 필요하다.

pH 점검 용액 준비

HI 4000-47-4와 HI 4000-47-7을 각 별개의 비커에 넣고 50mL의 탈이온수 또는 증류수를 넣고 섞어 녹인다. 이 pH 용액들은 염화물 이온을 포함하고 있고 pH 보정용액은 내부 전극(pH 내부) 작동을 확인하기 위해서 사용한다.

새 제품일 때:

운송용 보호캡을 내부 유리 전극에서 제거한다.



기존 제품일 때:

전극 위쪽 캡을 열고 내부 pH/레퍼런스 장비를 조심히 당겨 꺼낸다.

안정적인 측정을 위해서, 유리는 전극에 보이는 긴 검은 밴드 아래까지 감쌀 수 있어야 한다.

점검 또는 pH 전극 활성화를 할 때 테스트 튜브 또는 눈금 실린더(하단이 무거운 제품)를 사용한다.

pH 점검 용액은 pH 내부 전극을 활성화하는 용액으로 사용할 수 있다.



- 센서가 마른 상태로 보관/배송될 때, 반드시 내부 pH 전극을 1시간 또는 이상 pH 점검 용액에 담가서 활성화가 필요하다.
- pH 전극 유리를 손가락으로 만지지 않는다.
- 주의: pH/레퍼런스 전극은 파손 주의가 필요하다.
- 내부 유리 와 레퍼런스 장비를 용액에 담글 시 윗부분을 지지한다. 무거운 바닥을 가진 길고 좁은 용기가 적당하다. pH 점검 용액은 반드시 긴 검은 밴드 아래 부분까지 오도록 한다.

점검:

전극 케이블에 있는 BNC 커넥터는 pH/mV(mV 또는 ORP 모드) 측정기에 연결한다. 주의하여 내부 센서 장치를 버퍼 용액에 담군다. 측정이 안정될 때의 mV를 기록한다. 다른 버퍼 용액을 측정시 교차오염이 방지하기위해 센서 끝부분을 탈이온수로 행군 후 두드려 건조시킨다, 유리 부분을 문지르지 않는다. 두 번째 용액을 측정후 mV를 기록한다. 만약 - 표시가 나타날 때 주의를 집중한다.

계산:

두 용액 사이의 mV 수치 차이

예) HI 4000-47-7 : -90.2 mV

HI 4000-47-4 : 80.66 mV

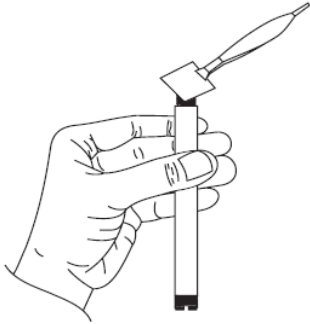
차이값 170.8 mV = 80.6 - (-90.2)

계산된 값이 같거나 160 mV 이상(온도 20 ~25°C) 일 때 적합한 수치이다.

VIII. 전극 준비

1) 내부 유리 전극을 센서 몸체에서 꺼내서 내부 전극 점검을 진행한다.

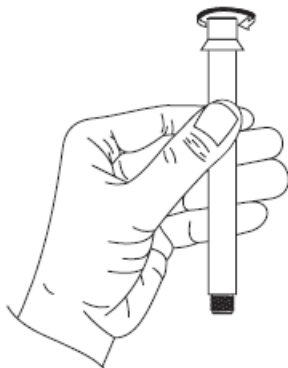
2) 멤브레인을 외부 프로브 몸체에 설치한다. 제공된 집게는 사용하고 멤브레인의 측정 부분을 손가락으로 만지지 않게 주의한다. 손가락에 있는 피지가 소수성을 바꿀 수 있다. 파랑색 종이를 벗겨서 사이에 있는 PTFE 멤브레인을 확인한다. 멤브레인 끝을 집게로 잡아서 프로브 몸체 아래에 있는 입구 위를 감싼다.



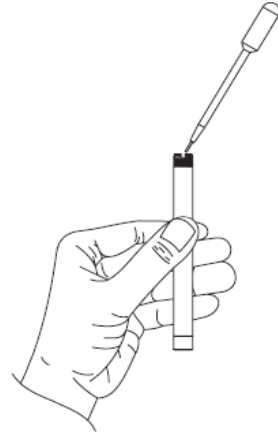
3) 한쪽 손가락으로 멤브레인 끝부분을 잡고, 멤브레인 반대편 끝부분을 집게로 잡아서 입구를 감싼다. 넘어간 멤브레인 초과물질이 프로브 외부에 생길 것이다.



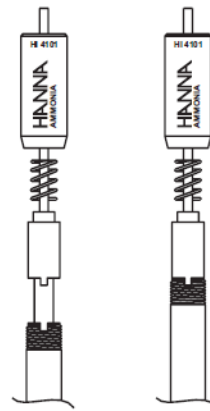
4) 멤브레인 캡을 끼우면 프로브 몸통과 캡 사이에 멤브레인이 고정된다.



5) 제공된 드로퍼를 사용해서 2mL의 암모니아 내부 충전물 HI 4001-40을 외부 프로브 바디에 넣는다.



6) 내부 유리/레퍼런스 전극을 외부 프로브 바디에 넣는다. 이때 외부 프로브 바디에 있는 회전 방지 키 부분이 일치되게 삽입한다.



7) 전극을 세운 상태로, 스프링과 전극 캡을 아래로 밀어 넣고 캡이 완전히 들어가도록 조인다. 전극을 거꾸로 세우지 않는다. 과도한 힘을 주어 조이지 않는다.

8) 준비된 전극을 전극 홀더 또는 테스트 용기에 넣고 케이블을 pH/mV 측정기에 연결한다.

IX. 전극 슬롭의 빠른확인

- ◆ 센서를 pH/mV/ISE기기에 연결한다.
- ◆ 기기를 mV 모드로 전환한다.
- ◆ 100mL의 탈이온수와 교반용 바를 용기에 넣는다. 2 mL의 ISA HI 4001-00을 첨가한다.
- ◆ 준비된 샘플에 전극을 넣는다.
- ◆ 위의 비커에 1000 ppm 또는 0.1M 암모니아 표준용액을 1mL를 추가한다. 기록이 안정되면 mV값이 기록한다.
- ◆ 측정된 용액에 동일한 표준 용액을 10mL를 추가한다. 기록이 안정되면 mV 값을 기록한다. 이 값은 이전의 기록보다 낮아야한다.

- ◆ 두 mV 값의 차를 측정한다. 이 슬롭에서 수락할 수 있는 값은 54 ± 4 mV(온도 20~25°C)이다.

X. 점검

- ◆ 윗부분 캡이 항상 잘 잠겨있는지 확인한다.
- ◆ 전극이 기기에 제대로 연결되어 있으며 기기 전원이 켜져있는지 확인한다.
- ◆ ISA 용액을 정확한 비율로 넣었는지 확인한다.
- ◆ 흰색 멤브레인과 전극을 확인하여 PTFE 필름이 손상 여부를 점검한다. 멤브레인에 손상이 있다면 교체한다.
- ◆ 만약 mV값이 변화 없다면 내부 전극 준비과정을 확인한다.

XI. 샘플 관리

- ◆ 샘플을 반드시 밀봉된 병에 보관하여 암모니아를 보존하며 외부로부터의 오염을 방지한다.
- ◆ 알칼리성 샘플은 반드시 한번에 측정하거나 보관 시 산성화시켜야 한다.(HCl을 첨가하여 pH를 6까지 올릴 수 있다.)
- ◆ 산성 샘플(예: 와인, 주스)은 추가적인 ISA가 필요할 수 있다. 측정을 위해 샘플 pH는 약 11에 맞춰져야 한다.
- ◆ 암모니아 가스가 용액에서 빠져나갈 수 있기 때문에 샘플과 표준 용액은 ISA를 넣은 직후 측정한다.
- ◆ 유기 결합 질소(예: 오일, 슬러지, 폐수, 계면활성제가 포함된 샘플)를 포함한 용액들은 총 켈달 질소(KTN) 방법을 통해 용해시킨다. 이는 결합 질소를 암모늄 이온으로 바꾸는 뜨거운 황산에 의한 산화를 포함한다. Method 4500-N_{org} from Standard Methods for Examination of Water and Wastewater를 참고한다.
- ◆ 멤브레인을 통과하거나 적시는 샘플은, 제공되는 NH₃ 농도가 10⁻³M보다 높을 시, HI 4000-71 시험 용기와 같이 밀봉된 시스템에 있는 작은 앞부분에 두고 측정을 진행해야 할 수 있다. 앞부분은 반드시 수증기로 포화상태이며, 전극 끝 멤브레인은 ISA가 첨가된 샘플 위, 가스 샘플에 걸

어둔다. 가스 상태를 측정할 때는 반응 시간이 더 길게 예상된다.

XII. 직접 보정과 측정

ISE 기기(HI 4222 혹은 상응하는 다른 기기)를 사용한다. 기기가 보정용액으로 보정된 이후, 샘플의 농도를 직접 측정하는 방식이다. 기기는 2개 혹은 2개 이상의 보정용액을 사용하여 보정을 하며, 사용하는 보정용액은 샘플의 예상 수치에서 되도록 가까운 수치를 사용한다.

HI 4001-00 ISA 용액은 표준 용액과 샘플 용액을 측정하기 직전에 넣어야 한다. 용기는 가스가 빠져나가는 것을 방지하기 위해서 막는다.

pH/mV 기기와 semi-log 그래프 용지를 사용할 수 있다. 이 샘플의 측정 범위 안에 있는 2개 또는 그 이상의 표준 용액(ISA가 첨가된)을 준비하여 기기의 mV 모드에서 측정한다.

측정된 수치는 semi-log에서 나타나며, 각 포인트 부분을 선으로 연결했을 때 직선 라인의 곡선을 나타낸다. 샘플이 측정되면, mV 수치를 semi-log plot에 나타난 농도 축에 따라 농도로 전환된다.

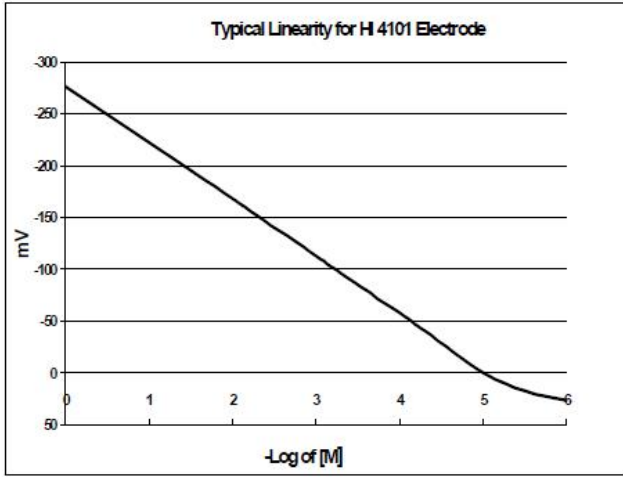
농도가 낮을 경우, 곡선의 선형이 적어 더 많은 보정이 요구되며, 보정은 반복적으로 자주 해야 한다. 위의 방법은 실제 슬로프 값을 확인할 때 사용할 수 있다.

직접 측정 과정

- 1) 센서를 위의 설명된 절차에 따라 준비한다.
- 2) 표준 용액과 측정할 샘플을 준비한다.
 - ◆ 표준 용액은 예상되는 측정 범위에 가깝게 하고 선형 그래프에서 각 표준은 Factor가 10정도 차이나게 한다.
 - ◆ 보정용액과 샘플은 항상 같은 온도를 유지하도록 한다. 샘플과 표준용액 각 100mL당 2mL의 ISA를 첨가한다. ISA를 첨가하면 구분할 수 있도록 색상이 변한다.
 - ◆ 용존 가스가 빠져나가지 않도록 용액들은 감싸고, 즉시 사용한다.
- 3) 위의 가이드라인 부분을 확인하여 테스트 설정을 한다.
- 4) 보정 시, 낮은 농도의 샘플로 먼저 측정을 시작한다. 측정이 안정될 때까지 기다린다.
- 5) 교차오염과 샘플 오염을 막기 위해 각 샘플 사이에 측정하기 전 증류수로 센서를 세척하며, 잘 말린다.

6) 다음 용액을 측정하기 전에 센서 끝부분을 HI 4001-45 활성 용액에 담근다. 증류수로 센서를 세척하며, 잘 말린 후 다음 용액을 측정한다.

HI 4101 Ammonia ISE 보정곡선



XIII. 그 외 측정 방법

Known addition (F-)

농도를 알지 못하는 경우, 측정된 이온의 양을 샘플에 추가하는 방식으로 측정이 가능하다.

이러한 측정 방법은 암모니아가 보정된 값에서 자꾸 미끄러지지만 슬로프는 유지될 때 사용할 수 있다. 이 방법은 표준 용액과 샘플 측정이 1분 내에 이루어져야 한다. 이 방법은 센서의 표준 슬로프를 사용할 수 있으며, 가능한 경우, 측정 온도에서의 실제 슬로프가 사용되어야만 한다.

- 1) 값을 알 수 없는 샘플(V_{sample})을 정확히 계량하여 달힌 용기에 넣는다. 센서를 용기에 넣고 교반기 위에 용기를 올린다.
- 2) 50mL당 1mL의 ISA를 넣는다.
- 3) 측정이 안정되면 mV값을 기록한다.
- 4) NH_3 표준 용액(부피 : $V_{standard}$, 농도: $C_{standard}$)을 샘플에 넣는다. mV값을 다시 측정하여 값이 안정되면 기록한다.
- 5) mV값이 변화하고 이를 계산한다. (ΔE)
- 6) 측정되고 계산된 값으로 샘플의 농도를 알 수 있다. 농도를 알지 못하는 샘플의 농도는 다음 공식에 따라 도출이 가능하다.

$$C_{sample} = \frac{C_{standard} V_{standard}}{(V_T)10^{\Delta E/S} - (V_S)} \left(\frac{V_S}{V_{sample}} \right)$$

$$(V_{sample} + V_{standard} + V_{ISA}) = V_T$$

$$(V_{sample} + V_{ISA}) = V_S$$

7) 위의 과정을 두 번째 표준 용액을 통해서 반복한다.

참고: 이 과정은 HANNA HI 4222 pH/ISE/mV 기기에 사전 프로그래밍되어 있다.

예)

1) A 50mL의 농도를 알 수 없는 샘플(V_{sample})을 깨끗한 용기에 전극과 함께 넣는다. 1mL의 ISA를 넣고 색상이 변화를 확인한다. 샘플 용기를 닫고 용액을 섞는다. mV는 센서가 안정되면 그 값을 기록한다.

2) 5mL($V_{standard}$)의 0.1M($C_{standard}$) 표준 용액을 용기에 넣고 섞는다. mV값은 농도가 증가함에 따라서 감소한다.

참고) 다른 농도의 샘플들을 측정하기 위해서 표준 용액의 용량과 농도는 약 30mV 또는 그 이상의 값이 변화한다.

3) 농도를 알 수 없는 샘플의 본래 농도(C_{sample})는 제공된 방정식을 통해서 산출할 수 있다.

XIV. 보관과 관리

HI 4101 센서는 정비된 상태로 보관 가능하며 HI 4001-45 활성화 용액에 밤새 담가두거나 측정 사이에 담가두고 사용할 수 있다. 밤새 보관한 이후, 케이블을 천천히 잡아당겨 스프링 부분을 압축한다. 이에 따라 전해질 용액이 벌크에서 멤브레인과 유리 사이에 있는 얇은 필름으로 교환될 수 있게 한다. 이 과정 이후에는 보정이 필요하다.

오랜 기간 보관(1주일 이상)이 필요한 경우, 센서를 완전히 분리한 후 내부 pH/레퍼런스 전극, 외부 바디, 멤브레인 캡을 행군다. 흰색 PTFE 멤브레인을 제거한다.(Note : 검은색 멤브레인 캡은 유지한다.) 유리 끝부분에 보호용 캡을 덮고, 기존에 배송된 상자에 부품들을 보관한다.

XV. 변환표

NH₃	Multiply by
Moles/L (M) NH ₃ to ppm NH ₃ (mg/L)	1.70×10^4
ppm NH ₃ (mg/L) to M (Moles/L)	5.882×10^{-5}
N-NH₃(ppm as nitrogen)	Multiply by
Moles/L (M) NH ₃ to ppm N-NH ₃ (mg/L)	1.40×10^4