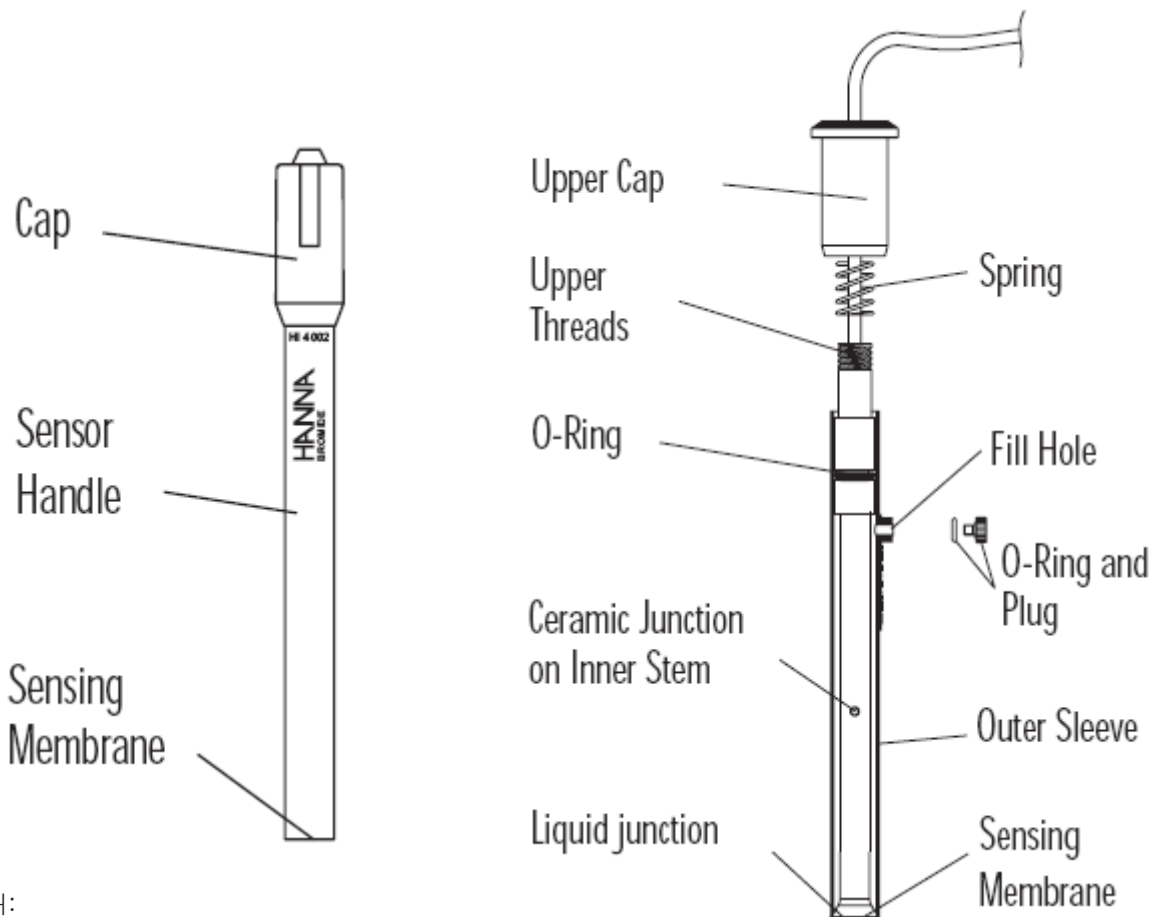


HI 4002 Bromide Half-cell

HI 4102 Bromide Combination Electrode



I. 소개:

Hanna HI 4002과 HI 4102은 수용액에 브롬 이온을 측정하기 위해 고안된 이온전극이다. HI 4002은 분리된 레퍼런스 전극이 필요한 고체 상태 half-cell센서이다. HI 4102은 복합 이온 전극이다.

III. 작동 이론:

HI 4002 또는 HI 4102 Bromide 전극은 음식, 음료, 식물, 고체와 적정에 반응 지시약으로 남아있는 브롬의 빠른 측정을 위해 사용되는 potentiometric 장치이다. 이 전극은 센서 또는 이온 전도체로서 기능을 한다. HI 4002는 분리된 레퍼런스 전극이 필요하다. HI 4102은 레퍼런스 전극이 통합되어있다. 은 Bromide pellet은 측정할 용액에 실제로 녹지 않고 샘플의 이온 활동 변화 때문에 잠재 변화가 생성된다. 샘플의 이온세기가 ISA 추가로 고정되면 전압은 용액에 브롬 이온의 농도와 비례하고 전극은 다음 등식에 따른다.

$$E = E_a + 2.3 \frac{RT}{nF} \log A_{\text{ion}}$$

E= observed potential

E_a= Reference and fixed internal voltages

R= gas constant (8.314 J/K Mol)

n= Charge on ion (1-)

A i=ion activity in sample

T= absolute temperature in K

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

III. Design elements of the HI 4002 and HI 4102 electrodes

IV. 필요한 장비:

- * HI 4002를 위한 HI 7072 충전용액이 채워진 Hanna HI 5315 더블 정션 레퍼런스 전극.
- * Hanna HI 4222 pH/ISE/mV 기기 또는 다른 적절한 ion 또는 pH/mV meter. (참고: ISE 기기를 이용할 수 없을 경우 log/linear 그래프 페이퍼가 유용하다.).
- * Hanna HI 180 마그네틱 스틸러 또는 TFE 코팅된 스틸 바(HI731320)를 가진 동등한 장비.
참고: 그것들 사이에 거품 또는 코르크와 같은 절연 물질을 두어 스틸러 모터 열로부터 비커를 격리시킨다.
- * Hanna HI 76404 전극 홀더 또는 동등한 장비.
- * 플라스틱 비커(HI 740036P) 또는 다른 적절한 측정용기.

V. 브롬 측정을 위해 필요한 용액

0.1 M Bromide Standard, 500 mL - HI 4002-01

ISA, 500 mL - HI 4000-00

Molar 용액:

용적 측정의 피펫과 유리제품을 사용하여 샘플들의 농도를 대략적으로 나누기 위해 serial dilution을 한다. $10^{-3}M$ 이하의 농도로 매일 준비한다.

Halide(할로겐화물)전극(HI 4000-00)을 위해 Hanna ISA 2mL를 샘플 또는 표준액 100mL에 추가한다.

ppm 용액:

HI4002-01을 희석하여 799ppm 브롬 표준액을 준비한다.: 피펫 100mL표준에서 1리터 volumetric flask까지.

volume에 중성수를 추가한다. 추가적으로 용적 측정의 피펫과 유리제품을 사용하여 샘플들의 농도를 대략적으로 나누기 위해 799ppm 표준의 serial dilution을 한다. 80ppm 이하의 농도로 매일 준비한다.

Halide(할로겐화물)전극(HI 4000-00)을 위해 Hanna ISA 2mL를 샘플 또는 표준액 100mL에 추가한다.

VI. 일반적인 안내

- * 보정 표준액과 샘플용액은 이온세기가 같아야 한다. ISA는 샘플과 표준액 모두 같은 비율로 추가한다. ISA 1에 표준액 50이 일반적이다.
- * 1M 이하 농도의 샘플은 측정 전에 희석되어야 한다. 마지막 결과 값에 희석수를 곱한다.
- * 높은 이온세기 샘플을 위해 ISA 추가를 늘려 표준액과 유사한 이온세기를 만든다.
- * 보정 표준액과 샘플용액은 온도가 같아야한다.
- * 마그네틱 스틸러는 열을 발생할 수 있다. 표준액과 샘플이 들어있는 비커와 마그네틱 스틸러 사이에 코르크 또는 절연 시트를 두어 열과 분리시킨다.
- * 보정 표준액과 샘플 용액은 동일한 사이즈의 TFE 코팅된 스틸바로 같은 비율로 저어야 된다.
- * 전극을 증류수 또는 중성수로 행구고 부드러운 천으로 가볍게 두드려주며 닦는다. 전극을 세게 문지르면 안된다.
- * 브롬 센서를 희석된 표준액에 미리 담가두면 반응을 최적화시킬 것이다. 농도는 대략 $10^{-3}M$ 또는 그 이하를 사용한다.
- * 의 표면에 스크래치, 페인자국 또는 더러운 물질이 있으면 변화가 느리거나, 느린 반응, 재현성이 떨어질 수 있다. microabrasive strip HI 4000-70로 손상된 표면을 얇아줌으로서 최적의 반응이 저장될 수 있다.
- * 센서에 손상을 줄 수 있으므로 온도에 큰 변화(열 충격)를 피한다.
- * 온도 변화 때문에 가스가 방출한 용액에 기포가 형성될지도 모른다. 이를 제거하기 위해 센서 몸체를

살살 두드려준다.

HI 4002

- * 센서에 보호캡을 벗긴다.
- * HI 7072 충전용액을 채운 HI 5315레퍼런스 전극을 준비한다.
- * 센서와 레퍼런스 전극을 전극홀더에 걸고 기기에 케이블을 연결한다.

HI 4102

- * 센서를 조립하기 전에 먼저 세라믹 정선에 덮힌 보호 플라스틱 덮개를 벗긴다.
- * 전극을 사용하기 전에 HI 7072 레퍼런스 충전용액이 매일 추가되어야한다.
- * 측정동안에 항상 충전구멍을 열고 작동한다.
- * 보통 사용 중에 아래 부분에 점점 가능어지는 콘 정선으로 충전용액이 아주 천천히 흘러내릴 것이다. 지나치게 많이 나오는 것은 정상이 아니다.(24시간 안에 4cm이상) 만약 이러한 일이 발생하면 캡이 꼭 닫혔는지 확인하고 내부 콘과 외부 몸체 사이에 부스러기가 없는지 확인한다.
- * 좋은 head pressure를 유지하기 위해 매일 충전용액을 추가한다. 반응을 최적화하기 위하여 이 수위를 유지하고 충전구멍 아래로 2-3cm 이상 내려가지 않도록 한다. 내부 대에 세라믹이 덮여있어야 한다.
- * 에러 측정값이 발생되면 내부 콘 근처에 불순물이 보이지 않는지 확인한다. 내부 용액을 다 빼내고 새로운 충전용액을 채운다.

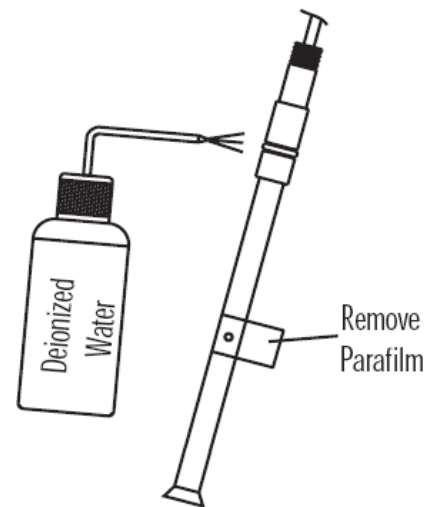
VII. 전극준비

HI 4002

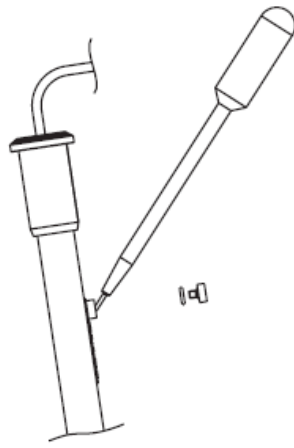
1. 센서 끝에 보호커버를 벗긴다.
2. HI 7072 충전용액을 채운 레퍼런스 전극을 준비한다.
3. 센서와 레퍼런스 전극을 전극홀더에 걸고 기기에 케이블을 연결한다.

HI 4102

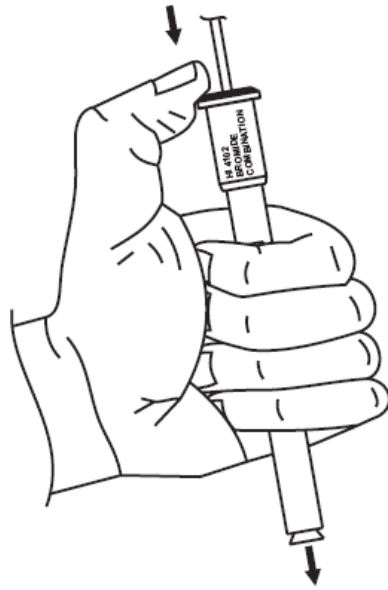
1. 내부 대에 세라믹 정선을 감싸고 있는 플라스틱 필름을 벗긴다. 이것은 단지 운송을 위해 사용되고 오랫동안 보관할 때 사용하는 것이다.
2. 내부대에 있는 o-ring를 적시기 위해 중성수로 내부대를 행군다.



3. 외부 몸체안에 내부 조립부품을 살살 밀고 케이블 아래 스프링을 밀어 캡을 돌려 전극을 분리한다.
4. 전극 구멍 커버와 충전구멍 배수구에 o-ring을 꺼낸다.
5. 제공된 드로퍼 피펫을 사용하여 전극에 HI 7072 몇 방울을 추가하고 O-ring을 적시고 충전용액이 들어가는 공간을 행군다.



6. 전극의 바디를 잡고 엄지로 위의 캡을 살짝 누른다. 이것은 충전용액을 빼내기 위한 것이다. 캡에서 손을 떼고 전극이 원래 자리로 다시 돌아갔는지 확인한다.



7. 충전용액 높이가 충전구멍 바로 아래까지 되도록 전극 캡과 충전전극 바디를 꼭 조인다. Tighten the
8. 전극을 HI 76404 전극 홀더(또는 장비)에 두고 기기 커넥터에 연결한다.

VIII. 전극 슬롭 빠른 확인

- * pH/mV/ISE 기기에 센서를 연결한다.
 - * mV 모드에 둔다.
 - * 스틸 바가 있는 비커에 DIW 100mL 넣는다.
 - * 준비된 샘플에 전극을 넣는다.
 - * 비커에 1 mL 표준액 (0.1 M 또는 1000 ppm 표준액)을 추가한다. 안정되면 mV 값이 기록된다.
 - * 추가적으로 용액에 10mL 표준액을 추가한다.
- 기록이 안정되면 mV 값이 기록된다. 이 값이 이전에 나타난 값보다 낮아야한다.(더 음극)
- * 두 mV 값 차이를 측정한다. 이 슬롭에서 수락 할 수 있는 값은 -56 ± 4 mV이다.

IX. Corrective action

- * 보호캡을 열었는지 확인한다(HI 4002).
 - * 내부 대에 플라스틱 필름이 제거되었는지 확인한다(HI 4102).
 - * 전극이 기기에 제대로 연결되었는지 확인하고 전원이 켜졌는지 확인한다.
 - * 희석된 표준액이 깨끗하게 만들어지고 보관되었는지 확인한다.
- 사용하려면 용액을 다시 만든다.

- * 센서 슬림이 제안된 슬림 창에 못 미치는 경우 센서를 희석된 표준액에 담가두면 문제가 해결될 수도 있다. (<10⁻³ M 브롬 또는 <80 ppm 표준액).
- * 스크래치, 패인자국 또는 산화된 센싱 표면은 HI 4000-70 polishing strip으로 문지른다. micro-abrasive 대략 1인치를 자른다. 하얗게 된 옆면을 증성수로 적시고 전극의 손상된 멤브레인을 대고 둔다. 반들반들한 뒷면에 장갑을 낀 엄지를 두고 살살 힘을 주면서 천천히 앞/뒤로 반복한다. 표면이 매끄러워질 때까지 지속한다. polishing strip에 검은 침전이 나타난다면 페이퍼를 가볍게 움직여주고 계속 문지른다.
- * 멤브레인이 손상되면 반응은 급격히 저하되거나 전극의 슬림이 상당히 감소되며 위의 과정이 쓸모가 없고 센서를 교체해야한다.

X. 직접 보정과 측정

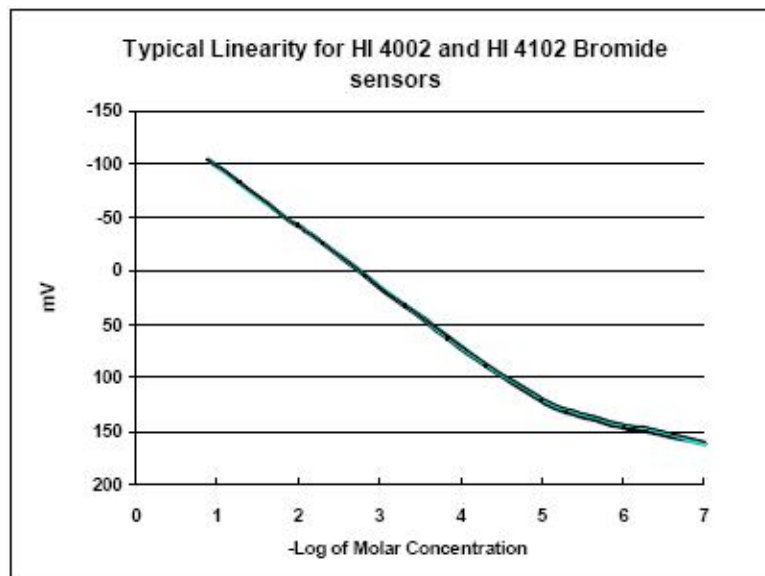
이 방식은 많은 샘플을 측정하는데 간단한 과정이다. 직접 기록하는 ISE meter (HI 4222 또는 동등한 장비)는 표준액으로 기기를 보정한 후에 바로 기록하므로 알 수 없는 농도를 측정한다. 알 수 없는 리니어 측정범위에 있는 기기는 2개 또는 그이상의 신선하게 만들어진 표준액으로 보정된다. 많은 보정 표준액은 nonlinear region에서 필요하다. 알려지지 않은 것들을 바로 기록한다. 매우 낮은 브롬 농도에서 측정의 재현성을 위해 특별히 조심해야한다. 표준액을 위해 사용된 물은 브롬이 없어야 하고 센서와 유리제품은 오염을 막기 위해 이 물로 여러 번 헹구 내야한다. 전극 보정이 곡선이 되는 부분에서 보다 많은 보정 포인트가 필요하고 보정을 보다 자주 해주어야한다.

mV 모드에서 semi-log 그래프 페이퍼와 함께 pH/mV meter가 사용될 수도 있다. 알 수 없는 측정범위에 있는 두 개 또는 그 이상의 신선하게 준비된 표준액들은 이 기기에 mV 모드에서 측정된다.

이 값들은 he semi-log paper에 작성되고 이 포인트들은 직선그래프 형태로 연결된다. 샘플이 측정되면 그것들의 mV 값은 semi-log plot 농도축에 mV값에 맞는 농도로 전환된다.

과정

- 1) 측정을 위한 센서를 준비하기 위해 섹션 VII와 VIII를 참고한다.
- 2) 표준 용액을 준비하려면 섹션 V를 참고한다. 표준액은 그룹으로 묶고 해당 범위 내에 포함되어야 한다. HI 4000-00 ISA 2mL는 샘플과 표준액 100mL 두 곳에 추가한다. 측정 전에 스틸바를 넣고 혼합한다.
- 3) 섹션 VI를 따른다.; 측정 셋업을 최적화하기 위한 General Guidelines.
- 4) 보정동안에 낮은 농도의 샘플부터 시작하는 것이 좋다. 값을 기록하기 전에 측정이 안정되도록 기다린다. 낮은 농도에서는 좀 더 긴 평형시간이 필요하다.
- 5) 샘플의 오염을 막기 위해 샘플들 사이에 센서를 DIW로 헹구고 부드러운 티슈로 가볍게 두드리며 닦는다.



XI. 다른 측정 방식

Known Addition (for Br⁻)

알려지지 않은 농도는 샘플의 알려진 농도로 측정된 이온의 알려진 양(부피와 양)을 추가하여 측정할 수 있다. 이 기술은 Known Addition라고 부른다. 이 방법은 이상적인 센서 슬롯에 사용할 수 있지만 측정 온도에서 감지된 실제 슬롯을 알고 있는 경우에 사용되어야 한다. 추가된 표준액의 부피와 농도는 최소 30mV에서 mV 변화가 일어나야 한다. 이 방법은 한나 HI 4222 pH/ISE/mV meter에 이미 입력되어 있다. 사용이 매우 간단하다.

예: known addition으로 브롬 이온 측정.

1. 알려지지 않은(V_{sample}) 샘플 50mL를 브롬 센서가 있는 깨끗한 비커에 넣는다. Add 2 mL of HI 4000-00 ISA(VISA) 2mL를 추가하고, 잘 섞은 다음 안정된 mV 값을 기록한다(mV 1).
2. $10^{-1}M$ (C_{std}) 표준액 5mL(V_{std})를 이 비커에 추가하면 mV 값이 감소된다. 원래 샘플(C_{sample})에 알려지지 않은 브롬은 다음 공식에 따라 측정될 수 있다.

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

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

$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{ISA}}) = V_{S'}$$

3. 이 과정은 이 방식의 슬롯과 작동은 확인하기 위해 두 번째 표준액 추가로 반복할 수 있다.

적정

브롬 전극은 질산은과 함께 브롬 적정 과정을 따르기 위한 지시약처럼 사용될 수 있다. 이 전극은 다른 지시약이 방해물에 영향을 받는 색이 있는 샘플에서 사용될 수 있다. 적정동안에 센서는 질산은의 소량 추가물이 추가되면서 브롬 농도에 감소가 따른다. 은은 취화은의 침전을 만드는 브롬이온과 반응한다. 종료점에서, mV값에 큰 변화가 일어날 수 있다. 한나 적정기 HI 901 또는 수동 적정으로 이 과정을 자동화 할 수 있다..

XII.pH

HI 4102와 HI 4002전극은 2와 12.5사이의 pH값을 가진 용액에서 사용될 수 있다. 이 범위를 넘어서는 샘플은 조절되어야 한다.

XIV. HI 4002과 HI 4102 센서의 보관과 관리

HI 4002센서는 매우 묽은 표준용액($10^{-3}M$ 이하)에서 잠시 동안 저장할 수 있고 사용하지 않을 때는 건조시켜 보호캡을 덮어 보관한다.

HI 4102 복합전극은 묽은 표준용액($10^{-3}M$ 이하)에서 잠시 동안 저장할 수 있다.

오랫동안 보관할 경우 전극의 용액을 다 빼고 증류수 또는 이온수로 염기를 행궈낸다. 위의 캡 나사를 풀고 곁에 슬리브를 위로 올린다. 내부 대에 세라믹 정션을 Parafilm® 로 감싸거나 랩으로 봉한다. 센서 멤브레인위로 제공된 보호캡을 덮는다. 전극과 함께 공급된 보관 상자에 분리된 전극을 건조시켜 보관한다.

XIII. 변환 표

For Br-	Multiply by
Moles/L (M) to ppm (mg/L)	7.99×10^4
ppm (mg/L) to M (moles/L)	1.252×10^{-5}