

HI 4012 Lead Half-cell/ HI 4112 Lead Combination Electrode

I. Introduction:

한나의 HI 4012와 HI 4112는 수용액에 납 이온들을 측정하기 위한 이온분리전극이다. HI 4012는 레퍼런스 전극이 필요한 고체상태의 half-cell 센서이다. HI 4112는 복합 이온 분리 전극이다.

II. Specifications

영문매뉴얼 참고

III. 작동이론:

HI 4012 또는 HI 4112 납 전극은 도금용기에 잔류 납 이온의 빠른 측정을 위해 그리고 납 클로라이드를 가진 황산염 또는 토륨의 적정을 위한 탐지기 사용된 전위차계장치이다. 납 센서는 “세 종류의 전극”이다. 왜냐하면 그것들은 황화물 음이온을 가진 형태와 은을 가진 낮은 용해성 염 형태의 양이온을 탐지하기 때문이다.

전극은 센서로서 또는 이온전도체로서 기능을 한다. HI 4012는 그것의 전해질 순환을 완성하기 위하여 독립된 레퍼런스 전극을 필요로 한다. HI 4112는 레퍼런스 전극이 통합되어있다. 혼합된 납 황화물/실버황화물 멤브레인은 샘플의 납 활성도에 변화로 인해 잠재 변화를 만들어낸다. ISA의 추가로 샘플의 이온세기가 고정되면 전압은 용액에 납 이온의 농도와 비례하고 전극은 Nernst 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 volt coulomb/K Mole)

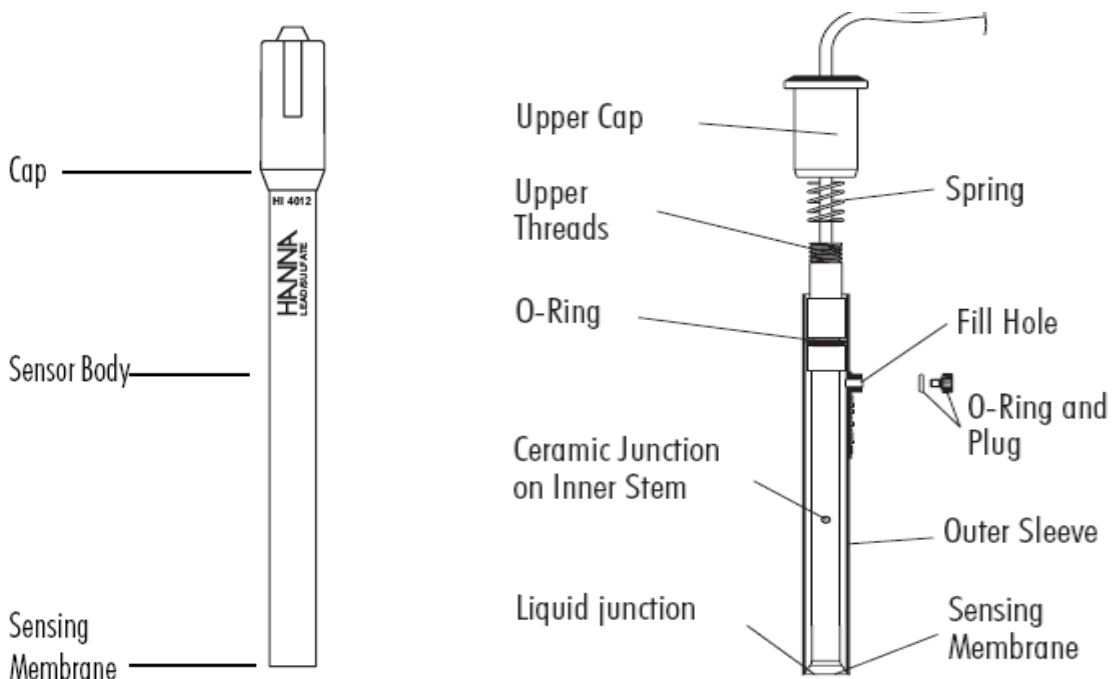
n= Charge on ion (2+)

A_i=ion activity in sample

T= absolute temperature in K

F= Faraday constant (9.648 x 10⁴ coulombs/mole)

IV. HI 4012와 HI 4112전극에 대한 디자인 구성



V. 필요한 장비:

- ◆ HI 4012를 위한 HI7072 충전 용액을 채운 한나 HI5315 더블 정션 레퍼런스 전극
- ◆ 한나 HI 4222 pH/ISE/mV 기기 또는 다른 적절한 이온 또는 pH/mV Meter(참고: ISE(이온) meter를 이용할수 없을 경우 log/linear그래프 페이퍼는 유용하다.)
- ◆ 한나 HI 180 마그네틱 스틸러 또는 TFE로 코팅된 스틸 바 (HI 731320).

참고: 거품이나 코르크와 같은 절연물체를 두어 stirrer motor 열에서 비커들을 격리한다.

- ◆ 한나 HI 76404 전극 홀더나 그와 동등한 장비.
- ◆ 플라스틱비커들(HI 740036P) 또는 다른 적절한 측정용기

VI. 필요한 용액

납 측정을 위한 용액

0.1 M lead standard, (500 mL) – HI 4012-01

ISA, (5 X 100 mL) – HI 4012-00

Sulfate 적정을 위한 용액

(납 클로라이드 용액을 표준화시키기 위해 사용됨)

0.1 M sulfate standard, (500 mL) – HI 4012-21

섹션 XII 참고 ; Titrations

공급된 용액을 사용하는 경우:

공급된 Methanol/Formalin용액은 펠렛의 용해도와 산화 영향을 감소하기 위해 필요하다. 준비하려면 시약용 메탄올 500 mL를 위해 H₂O에 200 µL 37 wt. % 포르말린을 추가한다. 젖고 유리병을 꼭 닫아 보관한다. 이 용액은 standard 또는 sample 50에 Methanol/Formalin 용액 50을 투여하여 사용된다.

직접 납 측정 - 피펫과 유리제품을 사용하여 샘플의 농도를 일괄적으로 다루기 위해 HI 4012-01를 희석한다.

참고: 0.1M 납 표준액은 20,720 ppm과 같다. 10⁻³ M (207ppm)이상의 농도를 가진 표준액은 매일 준비해야한다. 플라스틱 병을 꼭 닫아 보관한다. 표준 또는 샘플 50에 ISA 2mL를 추가한 Methanol/Formalin용액 50을 추가한다.

VII. 일반적인 지침들

- ◆ 납 용액을 다룰 때 두건과 방호복을 입는 것이 좋다.
- ◆ 농축된 샘플들은 (0.10 M 이상) 측정 전에 희석해야 한다. 상응하는 희석인수를 마지막 결과 값에 곱한다.
- ◆ 보정 스탠다드와 샘플용액은 같은 이온세기 이어야한다. ISA와 Methanol/Formalin은 샘플과 표준 둘 다 같은 비율로 추가 되어야한다. standard 50 (또는 sample)/Methanol/Formalin 50에 ISA 2가 보통 투여된다. 참고: 희석인수를 수정할 필요가 없다. 왜냐하면 표준과 샘플은 같은 방식으로 처리되기 때문이다.
- 샘플의 높은 이온세기를 위해 표준 추가나 적정방법을 사용한다.
- 보정 스탠다드와 샘플용액은 같은 온도이어야 한다.
- 마그네틱 스틸러에서 열이 발생될지도 모른다. 비커와 스틸러 판 사이에 코르크나 다른 절연 시트를 두어 마그네틱 스틸러로부터 표준액과 샘플이 든 비커를 분리한다.
- 보정 표준과 샘플용액은 TFE로 코팅된 동일한 사이즈의 스틸바를 사용하여 같은 비율로 섞여야 된다.
- 전극을 증류수나 이온수로 헹구고 부드러운 천으로 살살 닦아준다. 전극을 너무 세게 물질러 닦지 않는다.
- 납 센서를 희석된 용액에 미리 담가두면 반응을 최적화 할 수 있다. Methanol/Formalim과 추가된

ISA와 함께 대략 10^{-3} M 또는 그이하의 농도를 사용한다.

- 구의 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. 피부보호를 위해 글러브를 착용한다.
- 센서에 손상을 줄 수 있으므로 온도에 큰 변화(열충격)를 피한다.
- 온도변화로 인해 용액에서 가스가 나와 공기방울이 생길지도 모른다. 센싱 멤브레인에서 방울을 없애기 위해 센서의 몸체를 살살 두드려준다.

HI 4012

- 센서의 보호캡을 벗긴다.

HI 4112

- 제일 먼저 센서를 분리하기 전에 세라믹 정선에 감싸져 있는 포장 랩을 벗긴다.
- HI 7072레퍼런스 충전 용액은 전극을 사용하기 전에 매일 충전되어야 한다.
- 측정동안에 전극은 항상 충전 구멍을 열고 사용한다.
- 보통 사용 중에 충전용액은 천천히 전극 밖으로 흐른다. 24시간 내에 4cm 이상의 액이 흘러나온다면 정상이다. 만약 이러한 문제가 발생되면 캡이 너무 꼭 조여졌는지 내부 콘과 외부 바디사이 면에 부스러기는 없는지 확인한다.
- 좋은 head pressure를 유지하기 위해 매일 충전용액을 추가한다. 반응을 최적화하려면 이 수위를 유지해야하고 충전 구멍 아래로 2-3cm 이상 떨어져서는 안 된다. 충전용액은 세라믹으로 된 내부대로 쌓여있어야 한다.
- 엉뚱한 측정값이 발생되었을 경우 내부 콘 근처에 이물질이 보이는 확인한다. 캡을 눌러 액을 빼고 닦아낸 다음 캡에서 손을 떼고 새로운 충전용액으로 다시 충전한다.

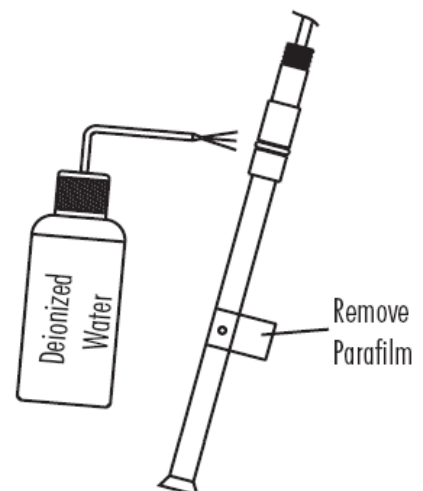
VIII. 전극준비

HI 4012

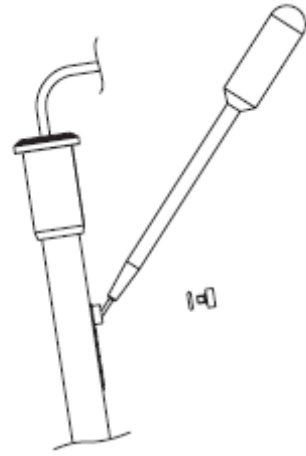
1. 센서 끝에 보호캡을 벗긴다.
2. HI 7072 전해질 용액을 채운 레퍼런스 전극을 준비한다.
3. 센서와 레퍼런스 전극을 전극홀더에 두고 케이블을 기기에 연결한다.

HI 4112

1. 내부 대에 세라믹 정선을 싸고 있는 plastic film을 벗긴다. 이것은 운송과 장기 보관을 위해 사용되는 것이다.
2. 내부 대에 있는 o-ring를 적시기 위해 내부 대를 중성수로 헹군다.



3. 외부 바디에 내부 부품을 밀어 넣고 케이블에 스프링을 아래로 밀어 캡나사를 돌려 전극을 조립한다.
4. 충전구멍 입구에 충전구멍커버와 o-ring 분리한다.
5. 제공된 드로퍼 피펫을 사용하여 O-ring을 적셔주고 충전용액 칸을 행귀내면서 전극에 HI 7072 충전용액 몇 방울을 추가한다.



6. 전극의 바디를 쥐고 엄지손가락으로 위의 캡을 살짝 누른다. 이것은 충전용액이 바디 밖으로 흐르도록 하는 것이다. 캡에서 손을 떼고 전극이 원래 위치로 돌아오는지 확인한다.



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

IX. 전극슬롭의 빠른확인

두건과 보호장비 사용을 적극 권장한다.

- 센서를 pH/mV/ISE기기에 연결한다.
- mV 모드에 둔다.
- 비커에 이온수 50mL를 넣고 HI 4012-00 ISA 2mL를 넣는다. methanol/Formalin혼합물 50mL를 추가한다. 스틸바를 넣고 마그네틱 스틸러에 올려둔다.
- 준비된 샘플에 전극을 넣는다.
- 위의 비커에 표준액 HI 4012-01(또는 희석된 0.01M 또는 0.001M) 1mL를 추가한다. 기록이 안정되면 mV값이 기록된다.
- 그 용액에 표준액 HI 4012-01(같은 묽기의 표준액) 추가적으로 10mL를 추가한다. 기록이 안정되면 mV 값이 기록된다. 이 값은 이전의 기록보다 높아야한다.
- 두 mV 값의 차를 측정한다.

이 슬롭에서 수락할 수 있는 값은 $+27 \pm 4$ mV이다.

X. Corrective action

- 보호캡을 벗겼는지 확인한다.(HI 4012).
- 내부 대에 플라스틱 필름을 벗겼는지 확인한다.(HI 4112).
- 전극이 기기에 제대로 연결되었는지 그리고 기기가 전원연결 되었는지 확인한다.
- 표준액이 제대로 보관되었는지 확인한다. 사용할 경우 표준액들을 다시 만든다.
- 센서 슬롭을 제공된 슬롭 창에서 놓쳤다면 센서를 추가된 methanol/formalin으로 희석한 표준 용액에 적셔주어 그 문제를 해결할 수 있다. (표준액 10^{-3} M 이상)
- 스크래치, 패인자국 또는 산화된 센싱 표면은 HI 4000-70 polishing strip으로 문지른다. micro-abrasive 대략 1인치를 자른다. 보호장갑을 낀다. 하얗게 된 옆면을 중성수로 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 슬롭이 상당히 감소되며 위의 과정이 쓸모가 없고 센서를 교체해야한다.

XI. Direct Calibration and Measurement

이 방식은 많은 샘플을 측정하기에 간단한 과정으로 되어있다. 납 샘플과 표준액을 다룰 때는 보호 장비를 착용할 것을 권한다. 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. ISA 2mL(HI 4001-12)는 표준액 또는 샘플의 각 50 mL에 추가된다.

methanol/formalin 혼합물 50mL 또한 각 샘플 또는 표준액에 추가된다. 많은 보정 표준액들은 non-linear영역에서 필요하다. 알 수 없는 범위를 직접 기록한다. 0.1M 이상의 농도를 가진 샘플은 전극이 측정범위내로 희석해야한다. 실제 농도를 측정하기 위해 최종 결과 값에 상응하는 희석인수를 곱해야한다.

mV 모드에서 semi-log 그래프 페이퍼와 함께 pH/mV meter가 사용될 수도 있다. 알 수 없는 측정범위에 있는 두 개 또는 그이상의 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 센서준비를 위해 섹션 VIII and IX를 따른다.

2) 표준/용액을 준비하려면 섹션 VI를 따른다.

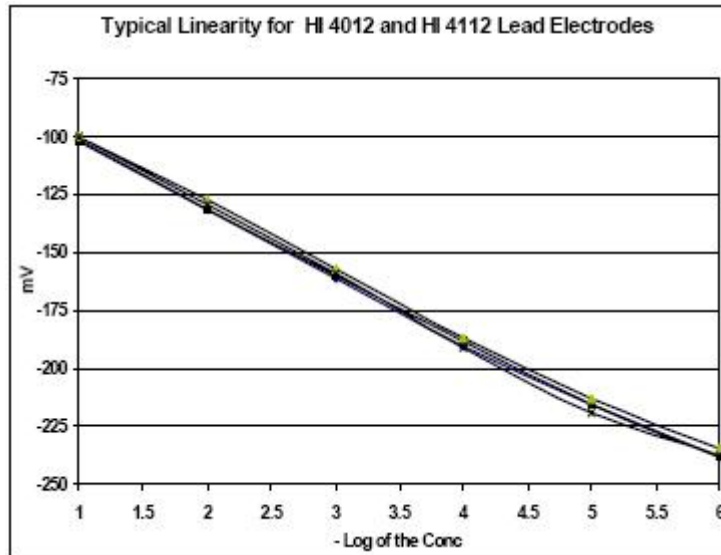
표준액은 그룹으로 묶고 해당 범위 내에 포함되어야 한다.

HI 4012-00 ISA 2mL를 샘플과 표준액 50mL 두 곳에 추가해야한다. 50mL의 methanol/formalin 혼합물 또한 각 샘플 또는 표준액에 추가해야한다. 측정 전에 스틸 바를 넣고 섞는다.

3) 섹션 VII를 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 중성수로 행구고 눌렀다가 부드러운 티슈로 가볍게 두드리며 닦는다.



XII. 다른 측정기술

Known Addition (for Pb²⁺)

알려지지 않은 농도는 샘플의 알려진 농도로 측정된 이온의 알려진 양(부피와 양)을 추가하여 측정할 수 있다. mV값은 표준액 추가 전후에 측정되고 제공된 공식을 사용하여 알려지지 않은 농도를 알아낸다. 이 기술을 Known Addition이라 부른다. 이 방법은 이상적인 센서 슬롭을 사용할 수 있지만 측정값의 온도에서 측정된 실제 슬롭을 알고 있는 경우에 사용되어야 한다. 추가된 표준액의 부피와 농도는 최소 8mV에서 mV 변화를 일으켜야 한다. 이 방법은 한나 HI 4222 pH/ISE/mV meter에 이미 입력되어 있다. 사용이 매우 간단하다. 이 방식은 높은 이온세기를 가진 샘플들에 쓰인다.

예: known addition를 사용하여 1×10^{-3} M 이하의 농도를 가진 샘플에 납 이온 측정.

1. 농도를 모르는 샘플 25 mL(V_{sample})을 납 센서가 있고 HI4012-00 ISA($V_{\text{ISA}}=1$ mL)와 methanol/formalin용액 25mL가 든 깨끗한 비커에 담는다. 샘플이 섞인 후에 안정된 mV값이 기록된다.(mV 1)

2. of 10^{-1} M 표준액 (C_{std}) 5mL (V_{std}) 을 비커에 추가하면 mV값은 그 농도 투여에 따라 증가한다.

ΔE 는 $mV_2 - mV_1$ 로 계산된다. 원래 샘플에 알 수 없는 납 농도(C_{sample})는 다음 공식에 따라 측정될 것이다. 참고: methanol/formalin 부피는 부피계산에 포함된다.

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

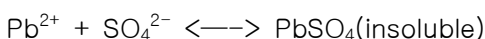
$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{standard}} + V_{\text{ISA}} + V_{\text{MeOH-Form}}) = V_T$$

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

3. 이 과정은 슬롭과 이 방식의 작동을 확인하기 위해 두 번째 표준액을 추가하여 반복한다.

Sulfate의 적정

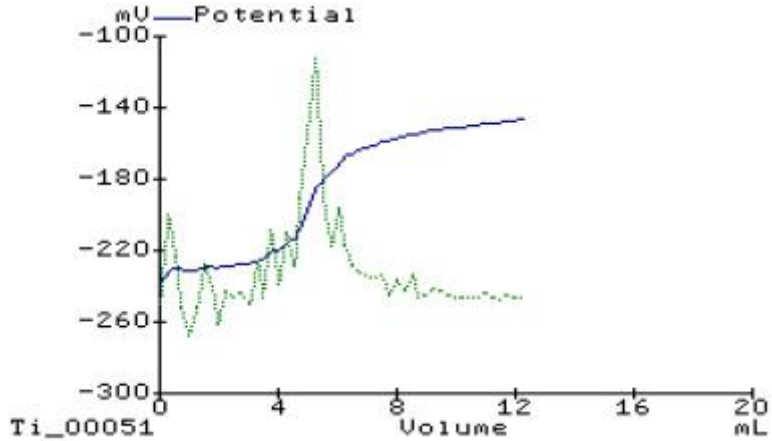
납 전극은 납 퍼클로레이트 표준액으로 과정을 수행하고 sulfate(50 ppm이상의 농도)의 침전적정의 종료점을 탐지하는 지시약으로써 사용될 수도 있다. 적정동안에 센서는 납 퍼클로레이트 적정제의 소량 추가물이 추가되면서 납 농도가 달라진다. 납은 침전을 형성하는 sulfate이온에 반응한다.



화학당량 end point에서 mV에 변화가 일어난다.

측정은 한나 적정기 HI 901을 사용하여 자동으로 할 수도 있고 수동으로 적정할 수도 있다.

HI 4112전극을 사용하여 자동 sulfate 적정 동안에 HI 901에 플롯이 만들어진다.



Notes:

- methanol/formalin 산화방지제 사용은 감도 증가를 위해 사용하는 것이 좋다.
- ISA 추가를 권한다(2mL/50mL sample).
- 4-6범위에서 샘플의 pH 조절을 해주는 것이 좋다.

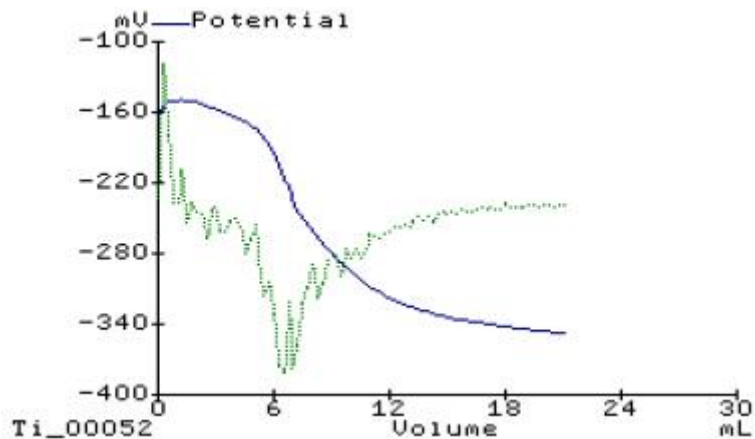
필요하다면 perchloric acid(과염소산) 또는 sodium hydroxide(수산화나트륨)을 사용한다.

- 납 적정제는 예상된 sulfate보다 10X 이상 농축되어야하고 표준 sulfate 용액에 대해 농도를 정하여야 한다.

납의 적정

납 전극은 디소디움 EDTA로 과정을 수행하고 납의 chelometric titration의 종료점을 탐지하는 지시계로서 사용될 수도 있다. 적정동안에 센서는 디소디움 EDTA 적정제 소량 추가물을 추가되면서 납농도가 감소하게 된다. EDTA는 복잡하게 형성된 납과 반응한다. EDTA는 또한 다른 금속의 주최와 반응할 수 있다. 그래서 Pb-EDTA 합성물의 pH를 최적화하고 방해물이 들어있는지 고려해봐야 한다. 사용자의 특정 방해물에 관한 기술에 대해서는 Analytical Chemistry Treatise를 참고한다. 종료점에서, mV값에 큰 변화가 일어날 수 있다. 한나 적정기 HI 901로 이 과정을 자동화 할 수 있다.

HI 4112전극을 사용하여 자동 sulfate 적정 동안에 HI 901에 플롯이 만들어진다.



Notes:

- methanol/formalin 산화방지제 사용은 감도 증가를 위해 사용하는 것이 좋다.
- pb-EDTA formation constant(생성상수)를 위해 4-7사이로 샘플의 pH 조절을 하는 것이 좋다.

XIII.pH

HI 4112와 HI 4012 전극은 4와 6사이의 pH 값을 가진 용액에서 사용될 수 있다. 이 범위밖에 있는 샘플들은 perchloric acid(과염소산) 또는 sodium hydroxide(수산화나트륨)으로 조정해야한다.

XIV. HI 4012와 HI 4112 센서의 보관과 관리

HI 4012와 HI 4112 센서는 매우 묽은 표준용액(10^{-3} M이하)에서 잠시 동안 저장할 수 있다. HI4012는 오랫동안 보관할 때 건조시켜 보호캡을 덮어 보관한다. HI 4112 콤비네이션 전극의 장기보관; 용액을 빼고 증성수나 증류수로 영기를 세척한다. 위의 캡 나사를 풀고 곁에 슬리브를 위로 올린다. 내부 대에 세라믹 정션을 Parafilm® 로 감싸거나 랩으로 봉한다. 제공된 보호캡을 건조된 멤브레인에 덮고 전극과 함께 제공된 원래의 보관 상자에 보관한다.

XV. 변환표 For Pb²⁺

Moles/L (M) to ppm (mg/L)

ppm (mg/L) to M (moles/L)

Multiply

2.072×10^5

4.826×10^{-6}