

## HI 4114, HI 4014

Potassium Ion  
Selective Electrode



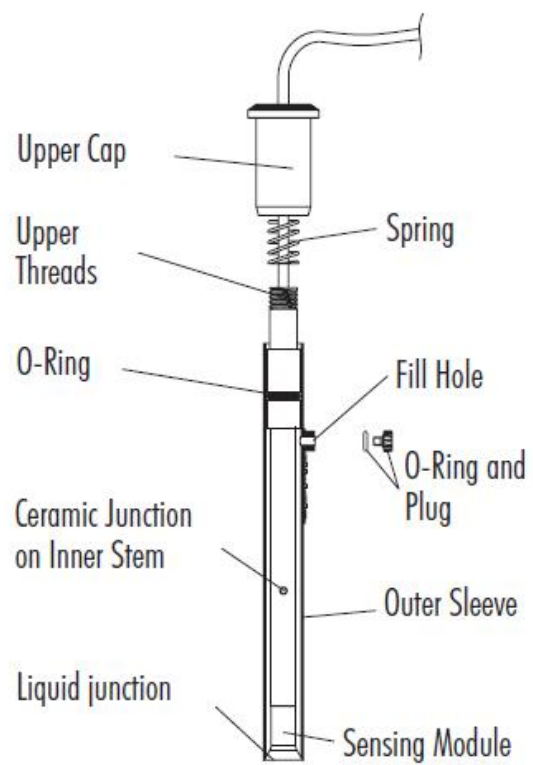
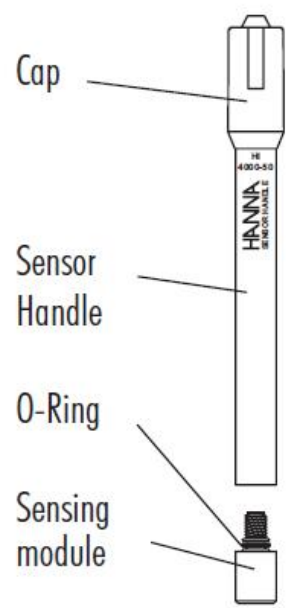
### I. Introduction

#### HI 4014 Potassium half-cell

#### HI 4114 Potassium combination electrode

HI 4014/HI 4114는 수용액에 있는 칼륨을 측정하기 위해서 디자인된 전극이다. 칼륨에 민감한 유기 폴리머 멤브레인이 포함된 교체가능한 모듈을 사용한다. HI 4014 Half-cell 전극은 별도의 레퍼런스 전극이 필요하다. HI 4114 전극은 복합 전극으로 레퍼런스 전극이 포함되어 있다.

### II. 디자인 구성



### III. 작동 이론(Theory of Operation)

HI 4014 Half-cell 전극은 별도의 레퍼런스 전극이 필요하다. HI 4114 전극은 복합 전극으로 레퍼런스 전극이 포함되어 있다. 센서에 사용하는 PVC 멤브레인은 유기 이온 운반체인 valinomycin를 포함하고 있다. 이 이온 운반체는 이온을 새장처럼 둘러싼다. 이온 운반체 모듈 바깥쪽이 비어있고, 이는 멤브레인의 지질막을 통해서 자유롭게 분산되면서 내부 셀의 센서와 실험 용액 사이의 전하 불균형을 생성한다. 이 과정에서 샘플의 이온 활동성을 확인할 수 있는 전압이 생긴다. 샘플의 이온 강도가 고정되면, 전압은 용액에 들어있는 칼륨 이온 농도에 비례한다. 센서는 Nernst 방정식을 따른다.

$$E = E_0 + 2.3 RT/nF \log A_{ion}$$

$E$  = observed potential

$E_0$  = Reference and fixed internal voltages

$R$  = gas constant (8.314 J/K Mol)

$n$  = Charge on ion (equivalents/mol) (1 +)

$A_{ion}$  = ion activity in sample

$T$  = absolute temperature in K

$F$  = Faraday constant ( $9.648 \times 10^4$  C/equivalent)

### IV. 필요한 장비

- HI 4014 전극은 HI 7076 전해질 용액을 채운 HI 5315 레퍼런스 전극을 필요로 한다.
- 한나 HI 5222 pH/ISE/mV 기기 또는 다른 적절한 이온 또는 pH/mV Meter(참고: ISE(이온) 측정기를 이용할 수 없는 경우 log/linear그래프 페이퍼를 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.)
- 플라스틱 비커 또는 적합한 측정 용기
- HI 76404 전극홀더 또는 대체가능한 제품

### V. 측정에 필요한 용액

Ionic Strength Adjuster(ISA)	HI 4014-00
0.1 M potassium Standard	HI 4014-01

메스피펫과 유리제품을 사용하여 샘플의 농도로 표준 용액을 희석한다. 표준 용액(농도  $< 10^{-3}$ M)은 반드시 당일 준비하여 사용한다. 용액은 플라스틱 병에 보관한다. HI 4014-00 ISA 용액은 각 표준용액 샘플 또는 측정 샘플 100mL 당 2mL씩 첨가한다.

### VI. 전반적인 가이드라인

- 모듈을 설치하기 전에 O-링이 제대로 설치되어 있는지 확인한다.



- 운송 또는 보관 도중에 전극 내부 용액이 흔들리면서 멤브레인 근처에 공기방울이 생길 수 있다. 센서를 수은 온도계를 사용하는 것처럼 아래로 흔들어 멤브레인 근처의 공기방울을 제거한다.
- 최적의 반응 속도를 위해, 보정 전 센서를  $10^{-2}$ M 표준 용액에 최소 30분 이상 담가둔다.
- 보정 표준용액과 샘플 용액은 반드시 같은 이온 강도를 가져야 한다. 반드시 같은 양의 ISA를 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.
- 다른 샘플을 측정할 시 전극을 탈이온수 또는 증류수로 헹군다. 그리고 랩 와이프 또는 다른 부드러운 일회용 천으로 가볍게 두드려 건조시킨다. 멤브레인을 문지르지 않는다.
- 센서 표면에 공기 방울이 있는지 확인한다. 가볍게 두드려 공기 방울을 제거한다.
- 큰 온도 변화는 센서에 손상을 줄 수 있으므로 피한다.

추가적인 HI 4114 가이드라인

- ◆ 센서를 조립하기 전에 세라믹 정션 부분에 있는 비닐 보호막을 벗긴다.
- ◆ 전극을 사용하기 전, HI 7076 레퍼런스 전해질 용액을 채우거나, 매일 새로운 용액으로 채운다.
- ◆ 측정 동안에 항상 충전구멍을 열고 작동한다.
- ◆ 보통 사용 중, 전극 아래 부분에 있는 점점 가늘어지는 콘 정션으로 충전 용액이 아주 천천히 흘러내릴 것이다. 지나치게 많이 나오는 것은 정상 이 아니다.(24시간 안에 4cm 이상) 만약 이러한 현상이 발생하면 캡이 제대로 조여져있는지 확인 하고 내부 콘과 외부 몸체 사이에 부스러기가 없 는지 확인한다.
- ◆ 좋은 head pressure를 유지하기 위해 매일 충전 용액을 추가한다. 반응을 최적화하기 위하여 이 수위를 유지하고 충전구멍 아래로 2-3cm 이상 내려가지 않도록 한다.
- ◆ 전극 내부에 소금 결정이 보이면 전극을 사용하 지 않는다. 용액을 빼내고 전극을 분리하여 내부 몸체를 증류수로 행군다. 다시 조립한 후 새로운 용액을 채운다.
- ◆ 불규칙한 측정이 발생하면 내부 콘 근처에 불순 물이 있는지 확인한다. 내부 용액을 다 빼내고 새로운 용액으로 채운다.

**VII. 전극 준비**



HI 4014

HI 4014 전극은 2개의 부품으로 구성되어 있다.

센서 핸들(HI 4050), 모듈(HI 4014-51)

- 1) 모듈을 운송용 병에서 꺼낸다. “H” 구멍 패턴에 있는 멤브레인을 만지지 않는다.
- 2) 센서 핸들에 모듈을 설치한다. 이때 과하게 조이지 않는다.
- 3) 조립된 전극의 케이블 방향 끝부분을 잡아서 흔들어 운송 중 분리되어 있을 수 있는 내부 용액이 내부 멤브레인 표면에 닿을 수 있도록 한다.
- 4) 레퍼런스 전극에 HI 7076 외부 전해질

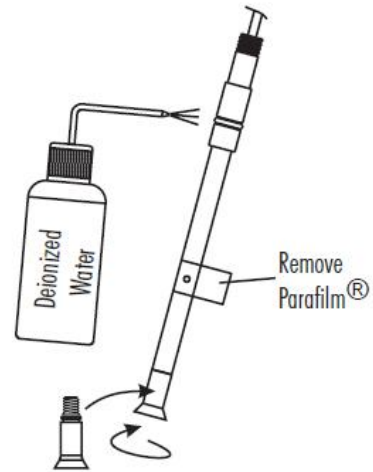
용액을 채워 사용할 수 있도록 준비한다.

- 5) 센서와 레퍼런스 전극을 전극 홀더에 넣고 기기에 설치한다.
- 6) 보정 전 칼륨이 포함된 표준용액에 멤브레인을 1 시간 정도 담가둔다.

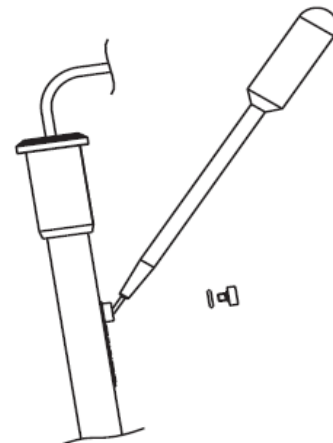
HI 4114

HI 4114는 분리된 상태로 배송된다.

- 1) 내부대의 세라믹 정션 부분을 감싸고 있는 파라 필름을 벗긴다. 이는 배송이나 오랜 기간 보관시에 만 사용한다.
- 2) HI 4114-51 유리병을 열고 칼륨 센서 콘을 제거한다. “H” 구멍 패턴에 있는 멤브레인을 만지지 않는다.
- 3) 내부대에 콘을 설치하기 전, 모듈에 O-링이 설치 되어 있는지 확인한다. 과하게 조이지 않는다.



- 4) 내부대에 탈이온수를 뿌려서 O-링을 적신다.
- 5) 외부 몸체 안에 내부 조립부품을 살살 밀어 넣고, 케이블 아래 스프링을 밀어 캡을 돌려 제자리에 끼워서 전극을 재조립한다.



6) 충전용 구멍 입구에 있는 커버와 O-링을 제거한다. O-링을 적시고 내부를 헹구기 위해, 같이 제공된 드로퍼 피펫을 사용해서 HI 7076 채움 용액을 전극에 몇 방울 넣는다.

7) 전극 바디를 잡고 엄지손가락으로 위의 뚜껑을 부드럽게 누른다. 이는 전극 바디에서 내부 용액을 빼내기 위함이다.

8) 캡에서 손을 떼고 전극이 원상태로 돌아가는지 확인한다.(이때 다시 돌아가기 위해서 도움이 필요할 수 있다.



9) 전극 캡을 조이고, 충전구멍 바로 아래까지 용액을 채운다.

10) 전극을 HI 76404 전극홀더 또는 대체 제품에 설치하고 BNC 커넥터를 기기에 연결한다.

### IX. 전극 슬롭의 빠른확인

- ◆ 센서를 pH/mV/ISE기기에 연결한다.
- ◆ 기기를 mV 모드로 전환한다.
- ◆ 100mL의 탈이온수와 교반용 바를 용기에 넣는다.
- ◆ 준비된 샘플에 하프셀 전극과 레퍼런스 전극 또는 복합전극을 넣는다.
- ◆ 위의 비커에 0.1M 표준용액을 1mL를 추가한다. 기록이 안정되면 mV값이 기록한다.
- ◆ 측정된 용액에 동일한 표준 용액을 10mL를 추가한다. 기록이 안정되면 mV 값을 기록한다. 이 값은 이전의 기록보다 높아야한다.
- ◆ 두 mV 값의 차를 측정한다. 이 슬롭에서 수락할

수 있는 값은 실온(온도 20~25°C)에서 52~60 mV이다.

### X. 점검

- ◆ 모듈이 센서 핸들 또는 내부대에 제대로 설치되어 있는지 확인한다.
- ◆ HI 4114 복합 전극 또는 HI 5315 레퍼런스 전극의 경우, 세라믹 정션에 있는 필름이 제거되어 있는지 확인한다.
- ◆ 전극이 기기에 제대로 연결되어 있으며 기기 전원이 켜져있는지 확인한다.
- ◆ 희석한 표준 용액이 새롭게 만들어진 것인지 또는 보관된 것인지 확인한다. 필요하다면 용액을 다시 만든다. 플라스틱 병에 보관한다.
- ◆ 측정이 불안정한 경우, 센서를 수은 온도계를 사용하는 것처럼 아래 방향으로 흔든다.
- ◆ 센서 슬롭이 제안된 슬롭창에 못 미치는 경우 센서를 희석된 표준액에 담가두면 문제가 해결될 수도 있다.
- ◆ 멤브레인이 손상된 경우, 반응시간이 매우 느려지거나 전극 슬롭값이 급격하게 낮아진다. 위의 해결 방법은 도움이 되지 않으며, 모듈을 반드시 교체해야한다.

#### HI 4014 모듈 교체

- 1) 모듈과 센서 핸들을 건조시킨다.
- 2) 센서 모듈을 빼내고 새로운 제품으로 교체한다. (HI 4014-51)
- 3) 보정 전에 새롭게 조립한 모듈을 칼륨 용액에 담가서 활성화시킨다.

#### HI 4114 모듈 교체

- 1) 캡을 올려서 충전용액을 빼낸다. 전극을 증류수 또는 탈이온수로 헹군다. 헹군 물을 빼낸다.
- 2) 위쪽 캡을 풀고 커넥터 방향으로 케이블을 밀어준다.
- 3) 스프링 움직이고 전극의 바디를 분리한다.
- 4) 내부대와 모듈을 부드러운 티슈로 건조시킨다.
- 5) 내부대를 잡고 기존 모듈을 제거한 후, 새로운 모듈(HI 4114-51)로 교체한다.
- 6) 전극을 다시 조립한 후 새로운 전해질 용액을 채운다. 새로운 멤브레인은 보정 전에 칼륨 용액에 담

가두어 활성화시킨다.

### XI. 직접 보정과 측정

ISE 기기(HI 5222 혹은 상응하는 다른 기기)를 사용한다. 기기를 보정용액으로 보정한 이후, 샘플의 농도를 직접 측정하는 방식이다.

HI 4014-00 ISA는 각 샘플과 표준 용액의 이온 강도를 조정하기 위해서 100mL당 2mL의 비율로 첨가한다. 측정 범위를 모르는 상태에서 기기는 새롭게 만들어진 표준 용액으로 보정한다. 그 후 알려지지 않은 샘플을 직접 측정한다. 보정 곡선이 적용되지 않은 경우, 더 많은 보정 표준과 더 많은 보정이 필요하다.

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.

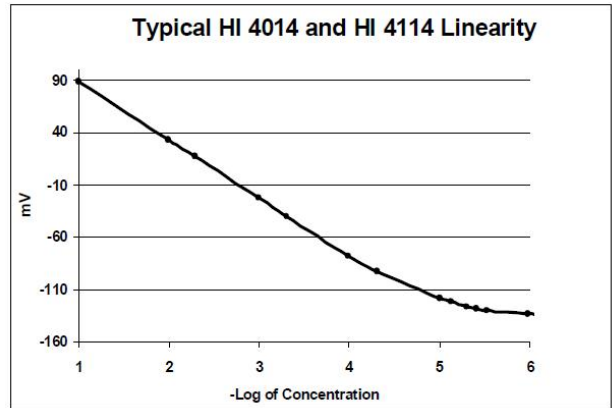
측정된 수치는 semi-log에서 나타나며, 각 포인트 부분을 선으로 연결했을 때 직선 라인의 곡선을 나타낸다. 샘플이 측정되면, mV 수치를 semi-log plot에 나타난 농도 축에 따라 농도로 전환된다.

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 차이하게 한다.
  - 보정용액과 샘플은 항상 같은 온도를 유지하도록 한다. 샘플과 표준용액 각 100mL당 2mL의 HI 4014-00를 첨가한다. 측정 전에 교반용 바를 넣어서 섞는다.
- 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 증류수로 센서를 세척하며, 잘 말린 후 다음 용액을 측정한다.

### HI 4014& 4114 ISE 보정곡선



### XIII. 그 외 측정 방법

#### Known addition

농도를 알지 못하는 경우, 측정된 이온의 양(칼륨 표준 용액)을 샘플에 추가하는 방식으로 측정이 가능하다.

mV값은 추가적인 표준 용액을 첨가하기 전, 후로 기록한다.( $\Delta E$ ) 이상적인 센서 슬로프는 방정식으로 사용될 수 있다. 하지만 측정 온도에서 실제 확인된 슬로프는 알려진 것으로 사용해야 한다.(S)

이 방법은 HI 5222 pH/ISE/mV 기기에 사전 프로 그래밍되어 있다.

1) 50mL의 값을 알 수 없는 샘플( $V_{sample}$ )을 정확히 계량하여 전극과 함께 깨끗한 플라스틱 비커에 넣는다. 1mL의 ISA를 넣고 섞는다. 이때의 mV값을 기록한다.(mV1)

2) 5mL( $V_{std}$ )의 10-1M 표준 용액을 비커에 넣는다. mV값이 증가할 것이다.

참고 : 다른 농도의 샘플을 위해, 알려진 양과 농도의 표준 용액을 더한다. 약 30mV의 차이가 발생할 것이다.

3) 기존 샘플의 알려지지 않은 칼륨 농도는 아래의 방정식을 사용해서 확인할 수 있다.

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

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

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

이 과정은 슬롭 확인과 측정 방법의 운용을 확인하기 위해 두 번째 표준 용액을 사용하여 반복할 수 있다.

#### pH

HI 4014/HI 4114 칼륨 전극은 넓은 범위의 pH에서 사용할 수 있다. pH 1.5~12의 범위에서 측정할 수 있다. 샘플과 표준은 사용하는 pH 범위에 따라 조정될 수 있다.

#### **XIV. 보관과 관리**

HI 4014 센서는 짧은 시간 동안 샘플 농도 수준으로 희석한 표준 용액에 보관할 수 있다. 장기간 미사용 시 분해하여 운송용 병 안에 넣어 마른 상태로 보관한다. 모듈을 높은 온도에 노출시키지 않는다. 모듈을 냉장 보관하여 수명을 늘릴 수 있다.

HI 4114 복합 전극은 짧은 시간 동안 샘플 농도 수준으로 희석한 표준 용액에 보관할 수 있다. 만약 전극을 자주 사용하고, 바로 준비된 상태로 있어야 한다면 내부 충전용액이 증발하는 것을 막기 위한 조치를 취한다. 충전용액을 끝까지 해우고, O-링을 교환하고, 충전 구멍을 커버로 막고, 희석한 칼륨 용액에 둔다. 전극을 똑바로 세워서 보관한다. 사용하기 전에 정선을 행구하고 충전용액을 끝까지 채운다.

장기간 미사용 시, 전극을 분해하여 증류수로 소금기를 전부 행궤낸다. 내부대에 있는 세라믹 정션을 파라필름으로 싸거나 다른 필름으로 봉한다. 모듈을 내부대에서 제거하여 실험용 티슈로 가볍게 두드려 물기를 제거한다. 모듈을 운송용 병에 보관한다. 전극 부품을 분리하여 보관한다. 모듈을 높은 온도에 노출되지 않도록 한다. 모듈은 냉장 보관하여 수명을 늘릴 수 있다.

#### **XV. 변환표**

	<b>Multiply by</b>
Moles/L (M) K <sup>+</sup> to ppm K <sup>+</sup> (mg/L)	39100
ppm K <sup>+</sup> (mg/L) to M K <sup>+</sup> (Moles/L)	2.56 X 10 <sup>-5</sup>