

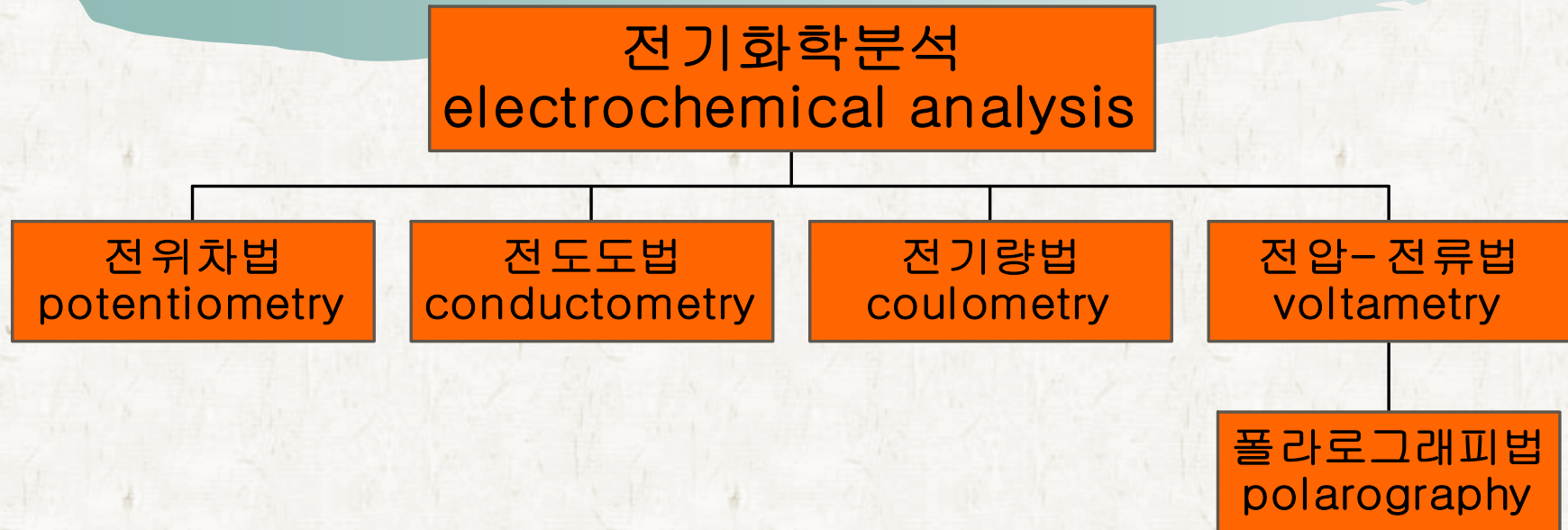


Polarography

목 차

- 전기화학적 분석법의 분류
- Terminology
- Polarography란?
 - 분석원리
- Polarogram
 - 분석방법

전기화학적 분석법의 분류



전해질인 시료용액에 적당한 전극을 담가서 전기화학전지를 만들고

전극전위 측정 물질을 정량분석 - 전위차법

전극사이의 전도도 또는 전기저항을 측정하는 방법 - 전도도법

전극을 통해 흐르는 전기량을 측정 - 전기량법

전류를 측정 - 전류법

전압과 전류 두 가지를 동시에 측정 - 전압-전류법

폴라로그래피-전압-전류법

Terminology

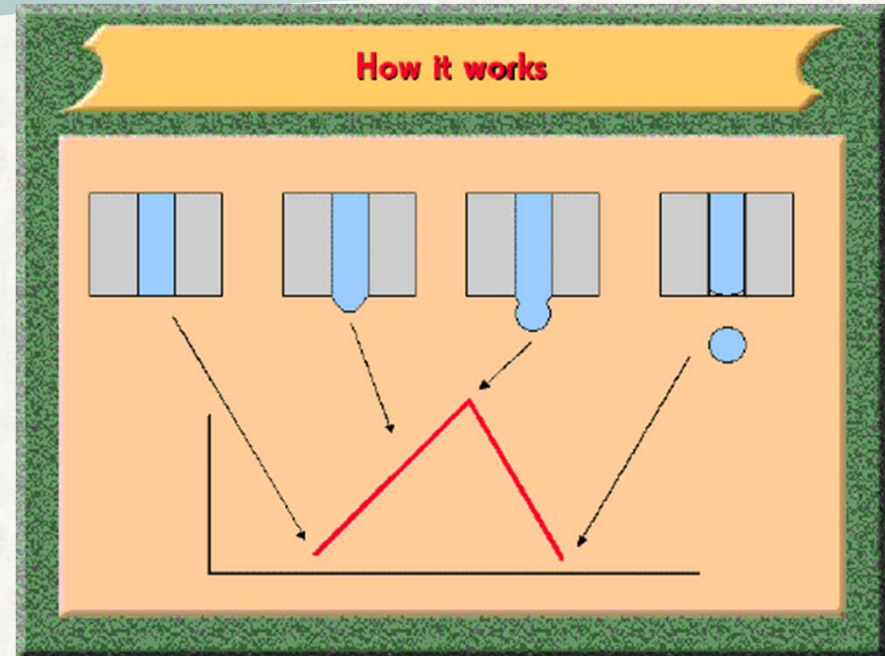
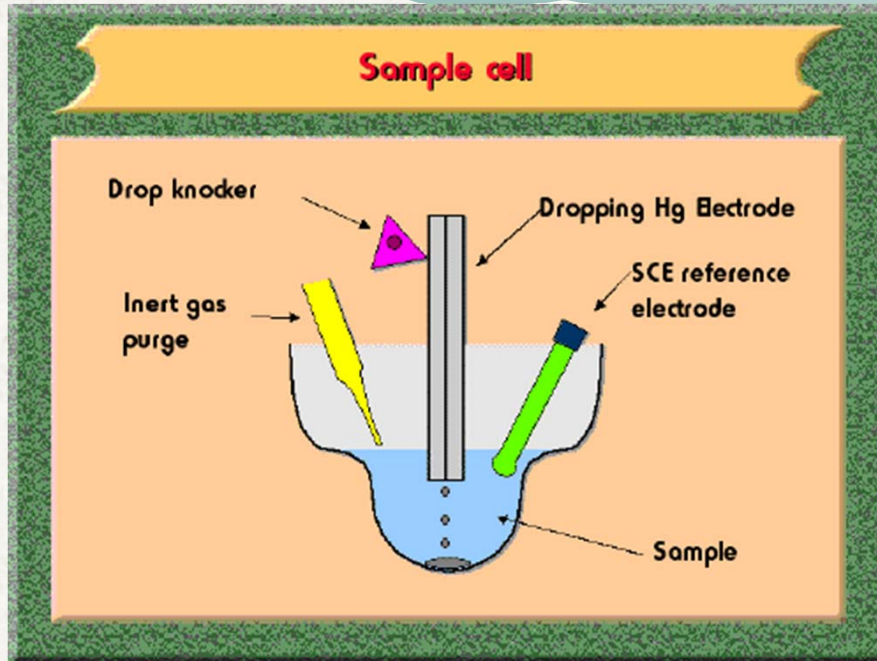
- 전기화학(electrochemistry) : 물질과 전기와의 관계를 연구하는 학문
- 전기분석화학(electroanalytical chemistry) : 전기화학의 원리를 분석화학에 응용하는 분야 (전기화학전지에서 전기적 측량은 전극반응에 관여하는 물질의 양과 관련이 있다.)
- redox : 산화-환원
- 기전력(electromotive force : emf) : 두 전극 사이의 전압
- 전압(voltage) : 두 전극 사이에서 얼마나 세게 전자를 끌어 당기고 내 주는가에 대한 정도
- 전하(charge) : 전류를 정의하기 위해 도입되었다. q로 표기되며 단위는 쿨롱 (coulombs C) 전자 1몰은 $9.6485381 \times 10^4 \text{C}$
- 패러데이 상수 F : 전자 1몰이 가지는 전하량
- 전류(current) : 초당 1쿨롱의 속도로 지나가는 전하. 단위는 암페어(ampere A)

- 전위차 : 두 점(전극) 사이를 1C의 전하가 통과할 때 수행될 수 있거나 필요한 일의 크기 (= 전압)
- 전위(potential) : 볼트(V)로 측정됨. 온도와 마찬가지로 절대값을 정의할 수 없으며 두 점 사이의 전위차로 말한다.
- 일 : 에너지 차원. 단위는 joule .J $1J = 1\text{쿨롱의 전하가 } 1\text{볼트의 전위차로 이동할 때 얻거나 잃는 에너지}$
- 전해(electrolyte) : 전기에너지를 받아 전기분해가 일어나는 것
- 편극(polarization) : 전류가 증가하여 전지전위와 전류가 직선관계에서 벗어나는 것. (e.g. 전극 표면에서 농도차에 의한 편극 - 농도편극)

Polarography란 무엇인가?

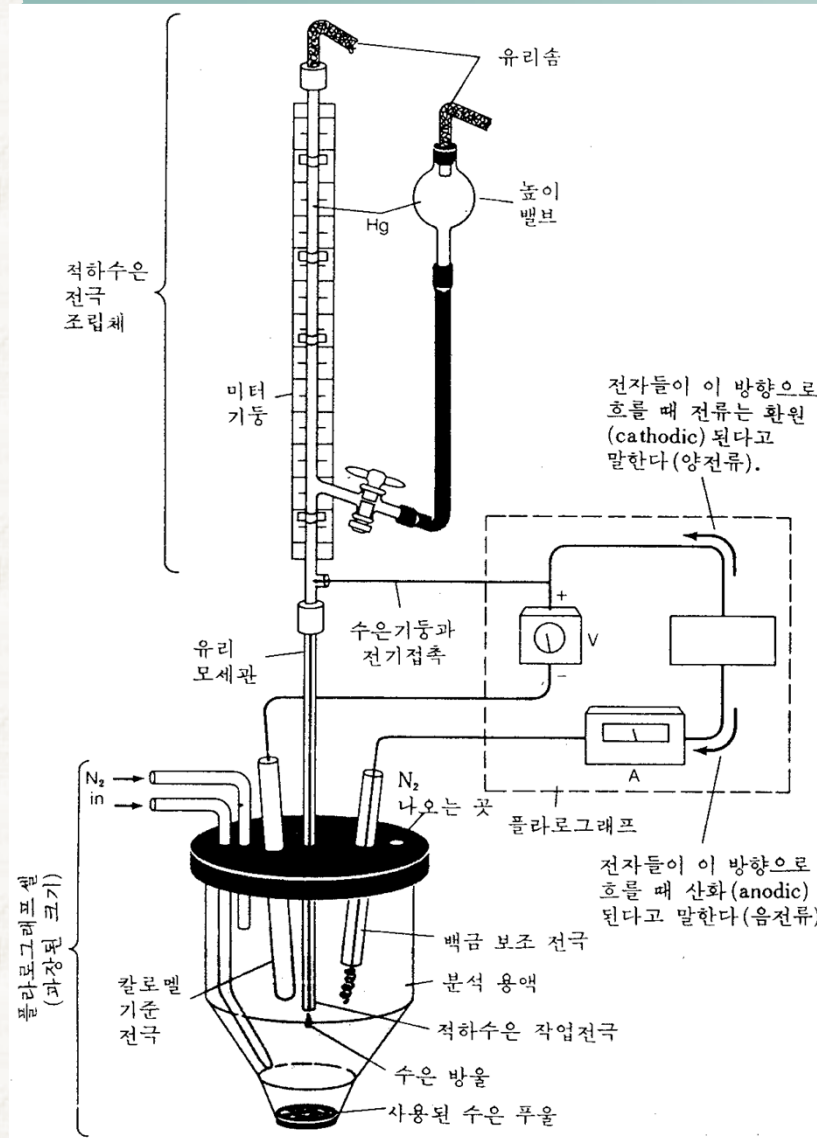
- 적하수은전극을 이용하여 시료용액을 전기분해하고 이때 흐르는 전류를 외부에서 걸어준 전위에 대하여 도시한 전류-전압 곡선을 해석하여 용액 중에 있는 화학종의 정성분석과 정량분석을 하는 방법
- 역사
 - 1922년 체코의 화학자 J Heyrovsky
 - -voltammetry 분야에 많은 발전
 - 1959년 노벨 화학상

분석원리



분석물질이 수은방울 표면에서 산화/환원됨
(주로 환원반응 - 수은은 매우 쉽게 산화됨)

분석원리



- 기준전극: 전위가 정확히 알려져 있고 작은 전류가 흐르는 동안 일정한 전위유지
- 지시전극: 화학반응에 관여 X 전자 전달만 하는 역할
- 작업전극: 분석하고자 하는 물질이 반응하는 전극
- **3 전극전지**: 전류는 작업전극과 보조전극에서 흐름. 기준전극이 안정(보다 정확한 전류측정이 가능해짐)

분석물질 농도 ↑ → 전류 ↑
 분석물질 농도 ↓ → 전류 ↓

적하 수은 전극

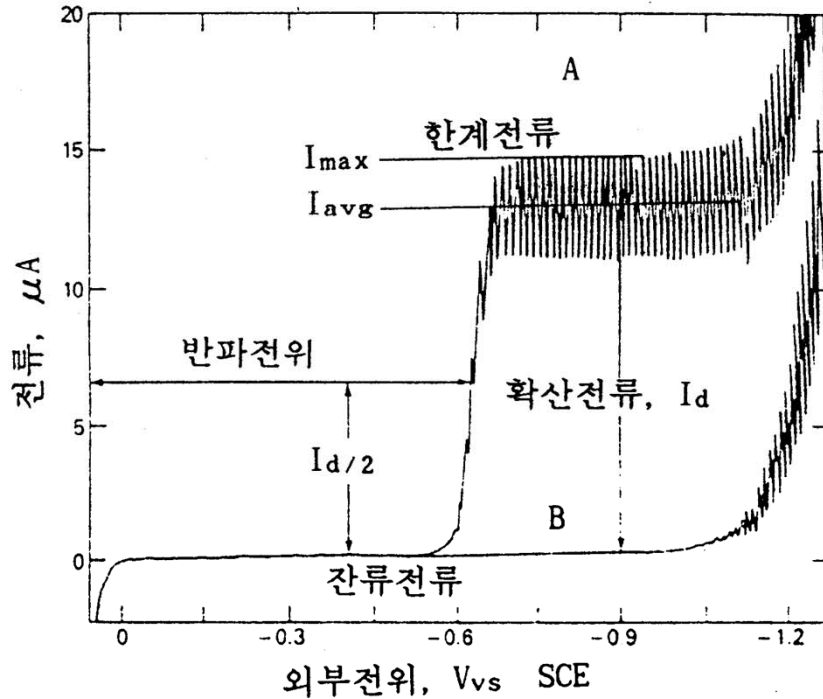
● 장점

- 수은 방울이 계속 새로 생성되어 적하
 - 항상 깨끗한 전극표면이 시료용액과 접촉
 - 전극반응은 항상 같은 조건에서 반복되어 일어날 수 있다.
- 수은전극에서 수소기체의 발생에 대한 과전압은 대단히 크다
 - 수소이온의 방해를 받지 않고 금속이온 환원전극으로 사용할 수 있다.
- 다른 전극보다 재현성이 좋다

● 단점

- 수은은 쉽게 산화되므로 산화전극으로 사용이 곤란
- 잔류전류로 인해 확산전류의 정확한 측정이 방해 받는다.

폴라로그램



폴라로그램.

(A) 1 M HCl 중의 5×10^{-4} M Cd^{2+} 용액 (B) 1 M HCl 용액

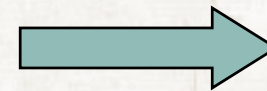
- 외부전위에 대한 전류를 측정 한 결과 \rightarrow 전압전류곡선 = 폴라로그램
- 정량/정성분석에 대한 정보
- 외부전위변화 (-) charge 를 가함
- 음전하가 충분히 가해지면(분해전위) (+) charge를 가진 시료이온들의 환원반응 시작
- $\text{Cd}^{2+} + 2e + \text{Hg} = \text{Cd}(\text{Hg})$

폴라로그램

- 외부전압과 무관하게 일정한 전류를 갖는 영역 존재
 - 한계전류(limiting current)
 - 반응물이 수은 표면으로 운반(전달)되는 속도에 한계가 있기 때문
 - 즉, 반응물질 확산속도에 의해 결정
- 확산 전류 = 한계전류 - 잔류전류
 - 원하는 산화-환원 반응으로 생기는 전류 이외에 몇몇 원인에 의해 미소한 전류가 흐름으로 인한 전류
 - 예로 B의 경우 반응물 X, 전류 = 0 이 되어야 하지만 0보다 약간 큰 값을 가짐
- 반파전위 - 확산전류의 절반이 되는 전류에서 전위

확산전류

- 반응물이 전류 표면에 도달하는 속도에 영향을 주는 인자는 3개
 - 정전기적인 힘
 - 기계적인 힘
 - 확산
- 정전기적 힘은 분석물질 서로가 정전기적 인력(반발력)을 땀으로 인해 생기는 전류
 - 이를 막기위해 지지전해질 농도증가 (HCl 용액)
 - 높게 하전된 환경이 가로막는 역할
- 기계적인 힘은 진동, 저어줌, 대류로 인해 생김
 - 진동, 온도변화를 막음
- 정전기적인 힘과 기계적인 힘을 배제하면,



확산전류

- 전류는 확산속도에만 의존

- Fick's의 제 1법칙

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

농도차

- 확산속도는 농도 기울기에 비례

바탕용액 농도 - 전극표면 농도

- 전위가 충분한 (-)값이면 전극표면에서 반응물 이온의 농도는 0에 가깝다.

- 전류는 바탕용액 농도에 의존 (농도↑→확산전류↑)

$$\text{농도} = \frac{\text{몰수(질량)}}{\text{시료부피}} \rightarrow \text{정량분석에이용}$$

Ilkovic 식

- Ilkovic 식

- 확산전류와 반응물 농도가 비례함을 나타낸 식

- $I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$

- I_d = 확산전류(μA)
- n = 전극반응에 관여하는 전자수
- D = 확산계수 (cm^2/sec)
- m = 수은의 유출속도(mg/sec)
- t = 수은방울 수명 (sec)
- C = 시료용액의 농도(mol/l)
- 607 = 여러가지 상수의 합

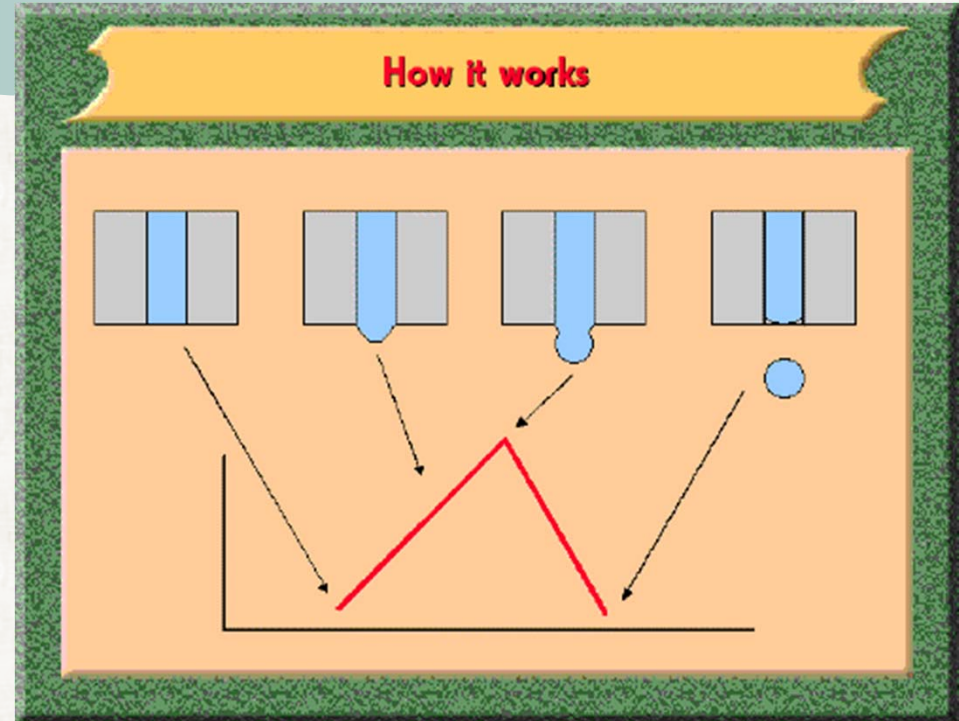
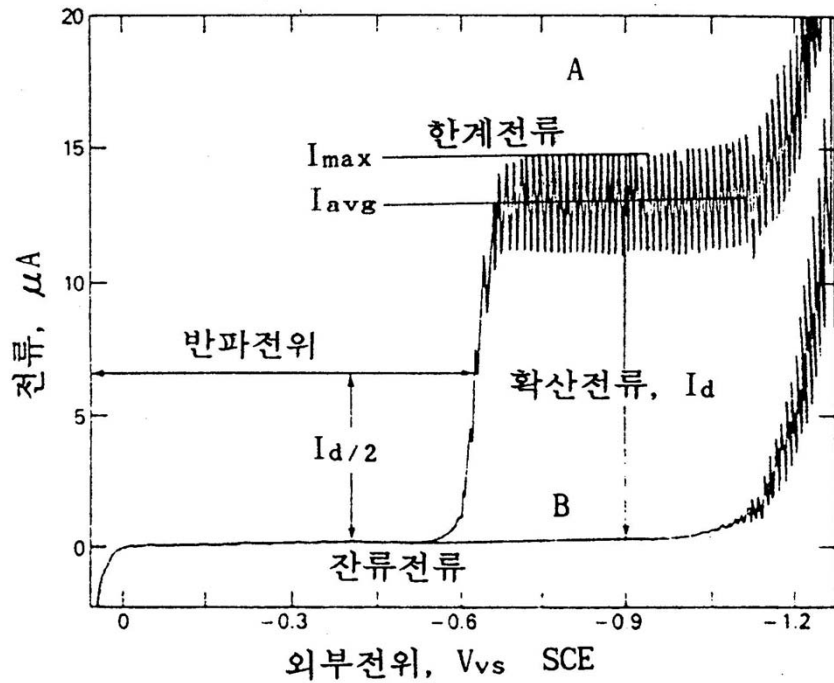
반파전위

- 반파전위 - 확산전류의 절반이 되는 전류에서 전위
- 폴라로그래피하에서 한계전류가 흐르기 전(S자 영역)에 대해 전위에 대한 관계식을 세우면,

$$E_{1/2} = E^{\circ} - E_{SCE} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{k}{k_r}$$

- 식에서 반파전위는 표준전위 E° 에만 의존하는 물질특유의 값
 - 정성분석의 근거 (반파전위 표를 이용)
 - 가역 산화-환원 반응에 대해서는 정확한 값을 제공한다.
 - 비가역 반응(산화/환원중 한쪽만 일어나는 반응)에 대해서는 농도나 모세관 특성이 관여해 반파전위 값에 영향을 줄 수 있음
- 폴라로그래피는 정성분석보다 정량분석에 더 많이 이용된다.

잔류전류



- 잔류전류 - 원하는 산화-환원 반응으로 생기는 전류 이외에 몇몇 원인에 의해 흐르는 미소한 전류
- 원인
 - 1. 불순물의 산화-환원에 의한 전류(패러데이 전류)
 - 2. 충전전류/축전전류
 - 수은방울이 전하를 가지고 적하하기 때문에 흐르는 전류 (비패러데이 전류)

변형된 전압전류법

- 고전의 폴라로그래피
 - $10^{-2} \sim 10^{-5}$ M 범위에서 사용가
 - (NaOH 0.4g~0.0004g/l)
 - 10^{-5} M 이하는 곤란
 - 수은방울이 형성될 때 수은방울이 축전(비패러데이 전류)
 - 분석성분이 환원으로부터 생기는 패러데이 전류와 비패러데이 전류의 비가 1에 접근할 때는 확산전류 측정에 불확실성이 수반된다.
- 더 낮은 농도의 화학종을 정량분석 하기위해서는
 - 비패러데이 전류를 억제해야 함

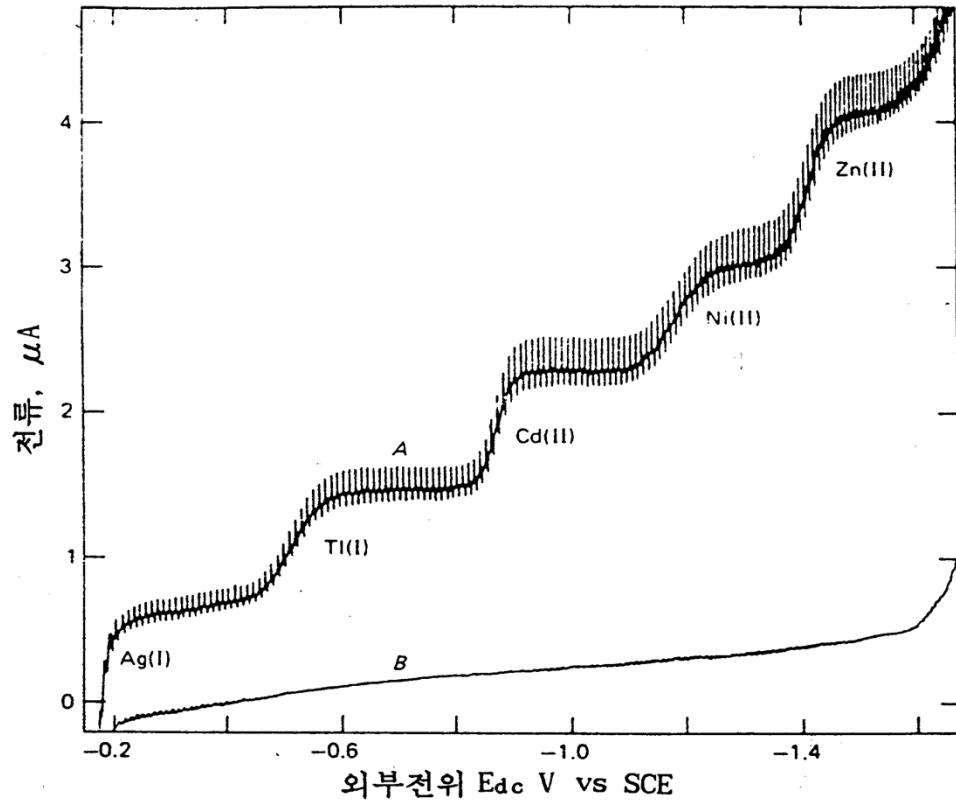


변형된 전압전류법

(modified voltammetric method)

- 10^{-9} M 의 농도까지 분석 가능
(NaOH 0.00000004g/l)

혼합물의 폴라로그래프



A 폴라로그래프: 0.002 %의 트리톤 X-100을 함유하는 1 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 지지전해질 용액에 각각 대략 0.1 mM씩 들어 있는 Ag(I), Tl(I), Cd(II), Ni(II) 및 Zn(II)의 혼합물의 폴라로그래프. B: 지지전해질만의 폴라로그래프.

반파전위가 적당히 다른 두가지 이상의 성분이 섞여있다면



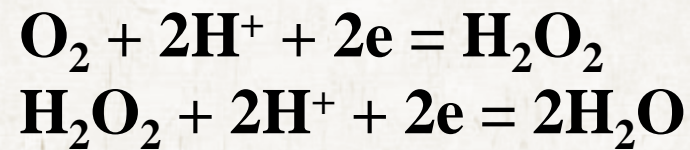
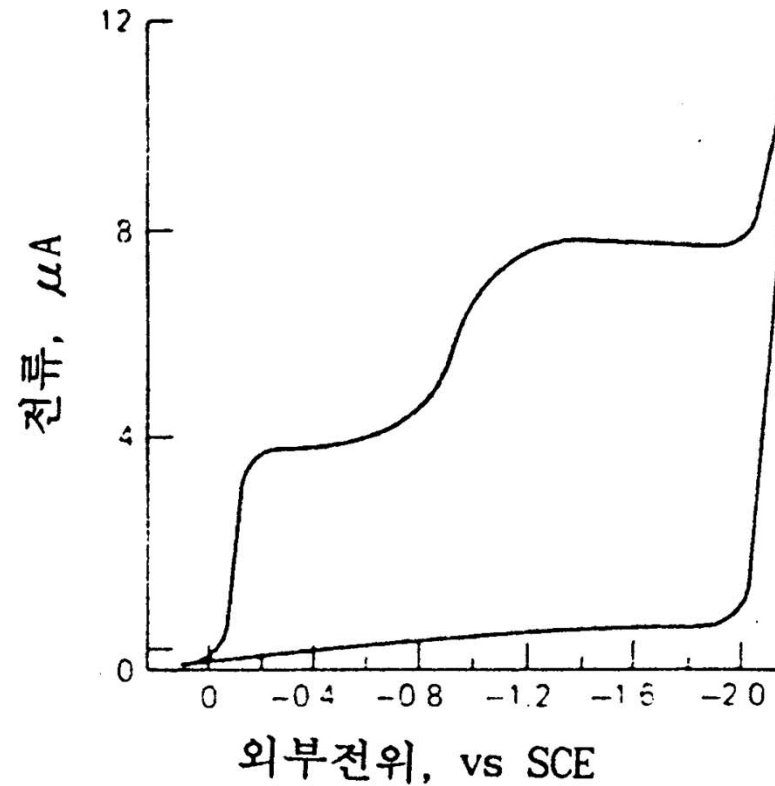
환원되기 쉬운 성분부터 환원



확산 전류

산소파

공기로 포화된 0.1 M KCl
용액에서 산소의 환원으로
생긴 플라로그램. 밑의 곡
선은 지지전해질만의 것.



전류 채취법

- 수은 방울이 떨어지기 얼마전에 전류를 채취
- 전류변동 감소 (큰 개선 X)
- 검출한계 : 1×10^{-6} M, 0.2V

펄스 폴라로그래피법

- 외부전압주사를 **pulse** 형식으로 함
- 패러데이 전류 증가, 비패러데이 충전전류 감소 ==> 감도 증가
- 정상-펄스 폴라로그래피법 : 5×10^{-7} M, 0.2V
- 시차-펄스 폴라로그래피법 : 1×10^{-7} M, 0.05V

순환 전압-전류법

- 전극반응 속도와 확산전달 속도의 상대적 크기 차이로 인해 떨어지는
- 산화-환원 반응 메커니즘 연구에 이용됨
- (+)전위와 (-)전위를 교대로 준다.

교류 폴라로그래피

- 직류 전위에 교류(\sin 파의 파동을 가지는)를 겹쳐 걸어준다.
- 반파전위일 때 교류가 최대
- 물질마다 고유한 값을 가짐 (**peak** 점이 다름)
- 가역적 전류반응에 대해서만 쓰일 수 있다.
- 검출한계 : $5 \times 10^{-7} \text{ M}$, 0.05 V

탈거-분석법

- 전압을 환원 전류 전위(-)에서 산화 전극 전위(+)값으로 일정 속도로 증가 시킴 → stripping이 이루어짐 (분석물질이 다시 나온다)
- 검출한계 : $10^{-6} \sim 10^{-9}$ M, 0.1V