



Chap 9 분석전기화학

Electrochemical Analysis

15th week



9.1 분석방법으로서의 전기화학

- 폴라로그래피 (polarography)

- 수은방울전극 (dropping mercury electrode, dme)
- 경사전압 (ramp)을 dme에 인가
- 여기서 얻어지는 전류를 전압의 함수로 표현/기록
- 백금전극의 경우 물이 전해질이고, 0.0V 이하에서는 물이 환원되어 수소발생
- 폴라로그래피에서는 작은전류를 흘리기 때문에 counter electrode의 사용이 어려움
- RE=CE

- Voltammetry : 정지된 전극 사용

- Polarography : 흐르는 전극 사용

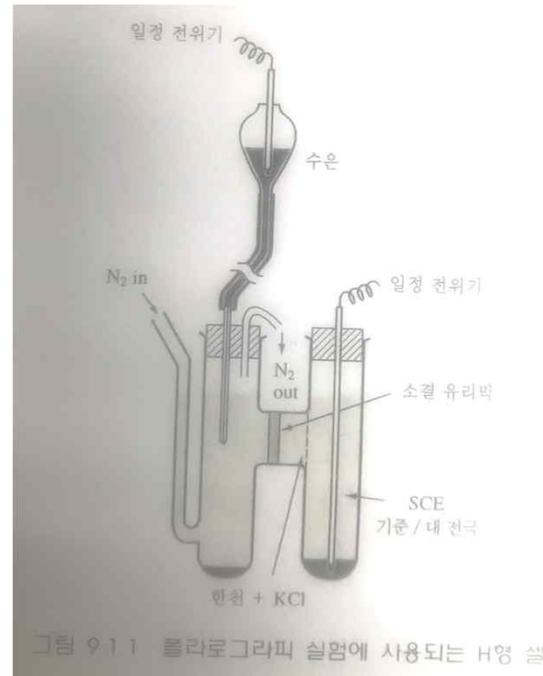


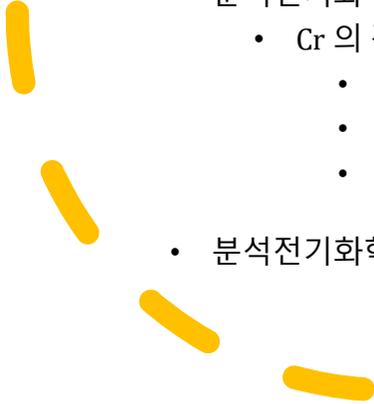
그림 9-1-1 폴라로그래피 실험에 사용되는 H형 셀





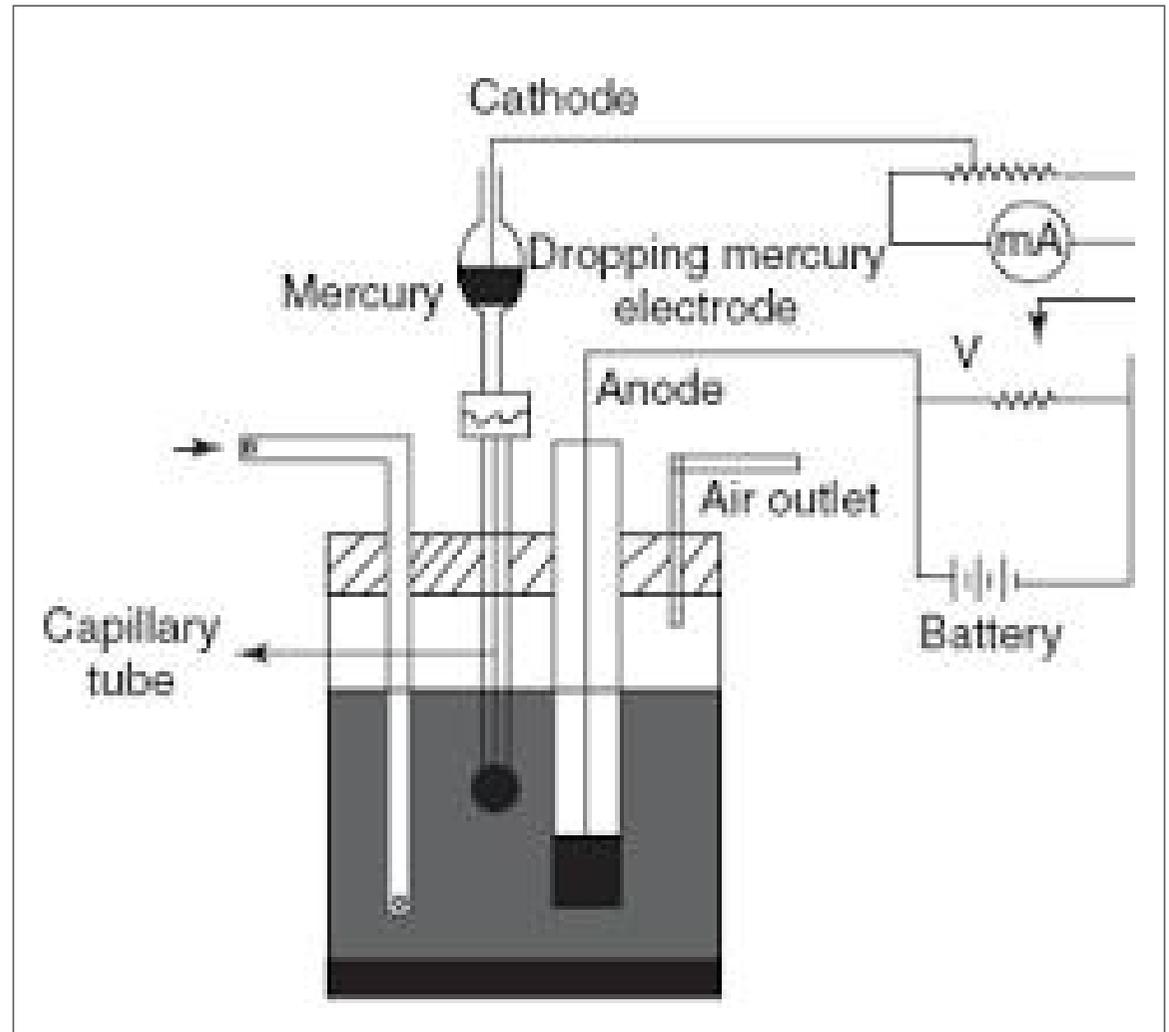
9.1 분석방법으로서의 전기화학

- 주어진 범위 안에서 염을 가하여 지지전해질로 사용
 - 지지전해질
 - Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , CrO_4^{2-} , 등의 이온들이 전기장의 구배에 따라 발생하는 migration을 최소화 시킴
 - 즉, 순수 확산의 영향성만 고려할 수 있게 함:
 - 지지전해질은 KCl , KNO_3 , NaClO_4 등의 염을 사용
 - 비수계의 경우 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ 등의 유기염 사용
 - 플라로그래피 실험에서는 dme전극에서 potentiostat을 이용하여 전위를 변화시키면서 환원전류를 측정.
- 분석전기화학은 여타의 분석법에 비해 범용성은 떨어지나 검출한계는 우수하다.
 - Cr의 경우
 - 원자흡수분광법은 Cr의 총량만 측정한다.
 - 분석전기화학을 이용한다면 Cr^{6+} , Cr^{3+} 등의 이온량측정 가능
 - 환경분석에 유리하다.
 - 분석전기화학장비는 저렴하고 휴대성이 용이하다.



9.2 DC polarography

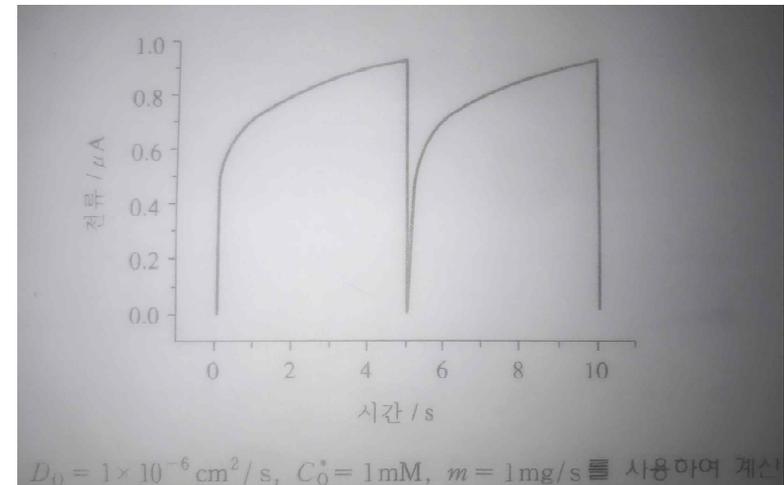
- 전극으로 dme 사용
- 수은이 drop 형태로 떨어질 때 까지는 수은방울이 자라서 떨어질때 까지는 전극이 존재함
- 수은방울이 떨어지고 새로 시작되기 전까지는 전극이 없음
- 수은전극은 전극자체가 시간의 함수로 커짐
- 초기에는 회전원판전극 (rotating disk electrode, RDE)과 같음
- DME의 특징
 - 전극이 계속 바뀌어 새로운 전극이 되기 때문에 흡착 등의 문제가 없음
 - 수은방울이 성장하는 동안 확산층은 얇아짐
 - 전극의 팽창때문에 확산 뿐 아니라 대류에 의한 물질의 이동이 있음
 - 전극이 떨어지는 모세관은 두꺼운 유리이기 때문에 shielding effect가 있음
 - 전극이 자라나기 때문에 전극면적은 시간의 함수로 변한다.



9.2 DC polarography

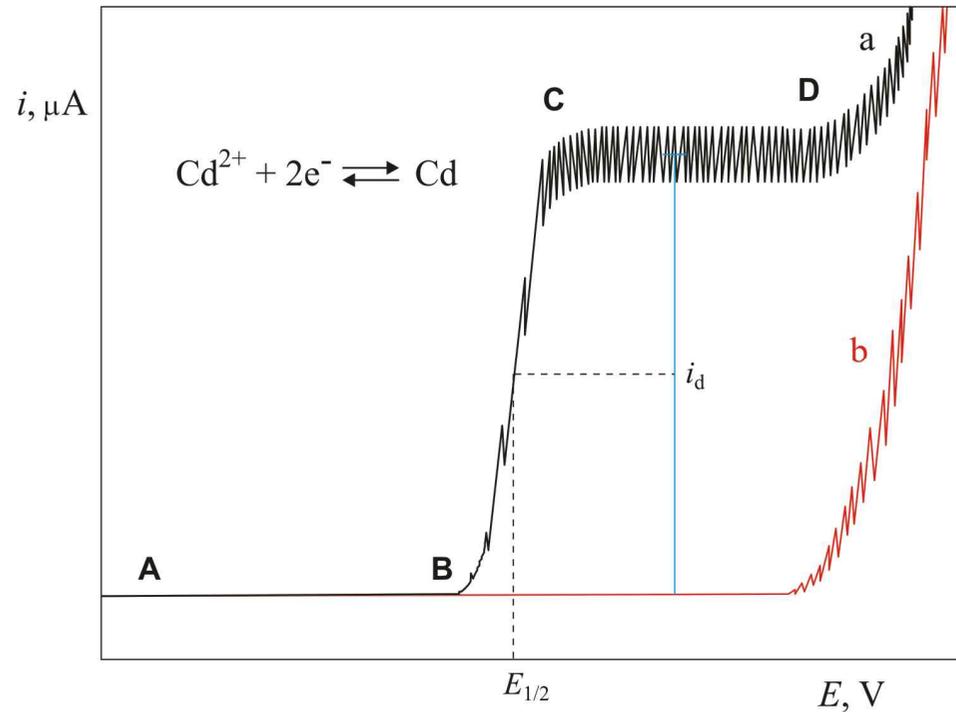
- 수은방울의 면적
 - $A(t) = 4\pi r^2$
 - $V(t) = 4\pi r \left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{\frac{2}{3}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{2}{3}}$
- Cottrell 식에 대입하여 확산전류 I_d 를 구하면,
 - $I_d(t) = 4 \left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{\frac{2}{3}} \pi^{-16} d^{-\frac{2}{3}} m^{\frac{2}{3}} nF C_0^* D_0^{\frac{1}{2}} t^{\frac{2}{3}}$
 - $\pi = 3.14, F = 96487 \text{ C/mol}, d = 1.354 \times 10^4 \text{ mg/cm}^3$
 - 전극표면 확산층이 얇아지는 영향인자 $(7/3)^{\frac{2}{3}}$ 을 곱하면

$$I_d(t) = 708 n D_0^{\frac{1}{2}} C_0^* m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} \quad \text{Ilkovic equation}$$
 - 단위방울의 수명동안 확산전류 I_d 는 전자수 n , 전해질농도 C_0^* 에 영향을 받고, $t^{\frac{1}{6}}$ 에 비례
 - 방울의 숫자가 늘어남에 따라 과전위가 증가함
 - I_d 는 0에서 시작해 점점 커짐



9.2 DC polarography

- 전위는 계속적으로 증가하기 때문에 앞선 그림을 전위에 대해 연결하면
- LSV나 CV에서와 같은 전류 peak은 나오지 않는다.
 - 폴라로그래피에서는 반파전위 (half-wave potential)의 정의가 필요하다.
 - $$E_{1/2} = E^o + \frac{nF}{RT} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}}$$
 - Half-wave potential (반파전위) I_d 의 절반 즉 $I_d/2$ 지점의 전위
- DC polarography는 패러데이전류가 수은전극의 전기이중층을 충전하는데 사용되는 전류와 비슷할 정도로 전해질의 농도가 낮아지면 노이즈가 발생
- 노이즈가 패러데이전류의 1/3 이상이 되면 검출한계에 도달한다는 문제점이 있다.





9.3 그 외 다른 폴라로그래피 / 전압-전류법

- 신호채취폴라로그래피 (tast polarography) : sampling
 - 수은방울이 시작된 후 일정시간이 경과된 후 신호를 sampling
 - 신호대 잡음비 (S/N비)가 개선됨
 - 현대에는 거의 사용하지 않지만 폴라로그래피발전의 시작

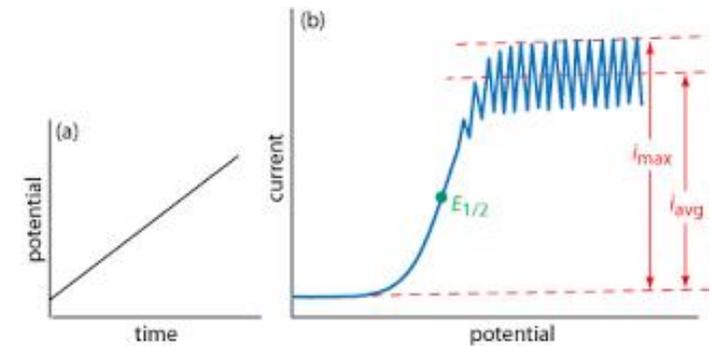
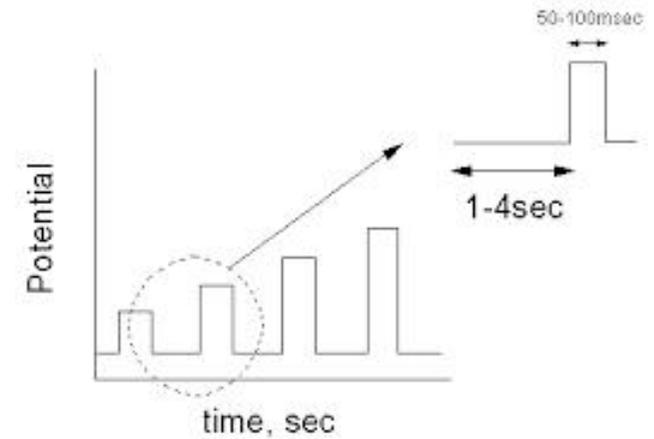
9.3 그 외 다른 폴라로그래피 / 전압-전류법

- 정상펄스 폴라로그래피 (normal pulse polarography, NPP)

- 수은방울 형성 시 50 ms 후에 펄스를 가하여 측정 실시

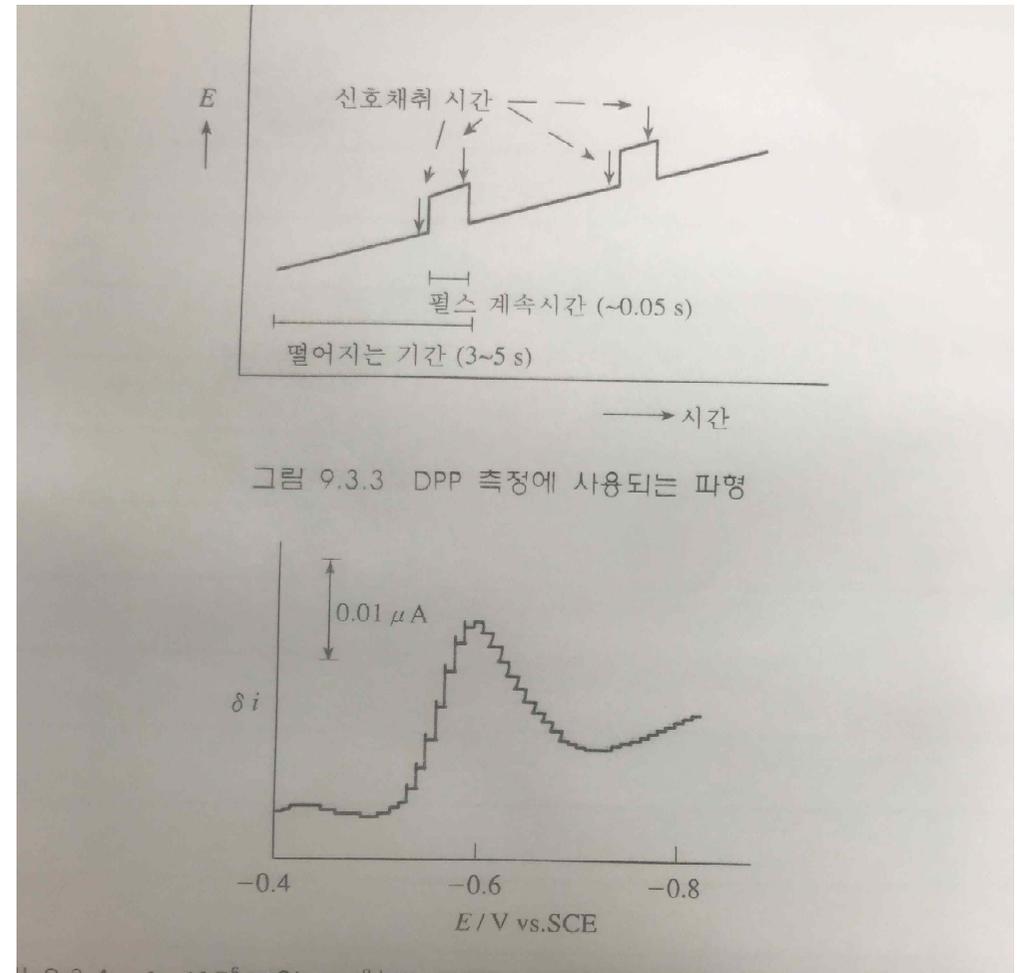
- Faraday 전류

- $$I_d(t) = \frac{nAFD_O^{1/2} C_O^*}{(\pi t)^{1/2}}$$



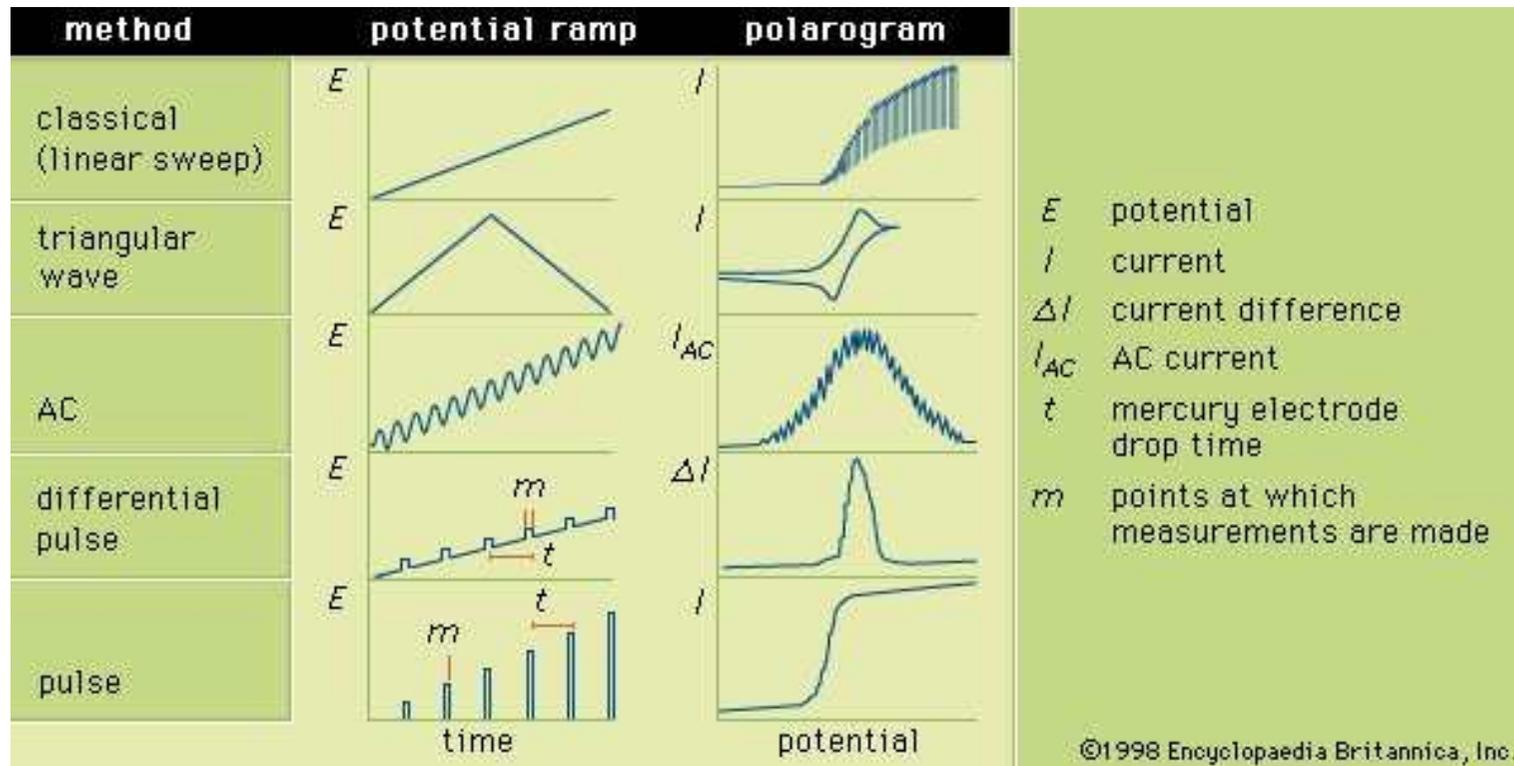
9.3 그 외 다른 폴라로그래피 / 전압-전류법

- 펄스차이 폴라로그래피 (difference pulse polarography, DPP)
 - 일정펄스가 아닌 전위를 올리면서 펄스를 가해 실험
 - 여기서 측정되는 전류는 절대값이 아닌 두 전위에서 반응속도의 차이를 나타냄



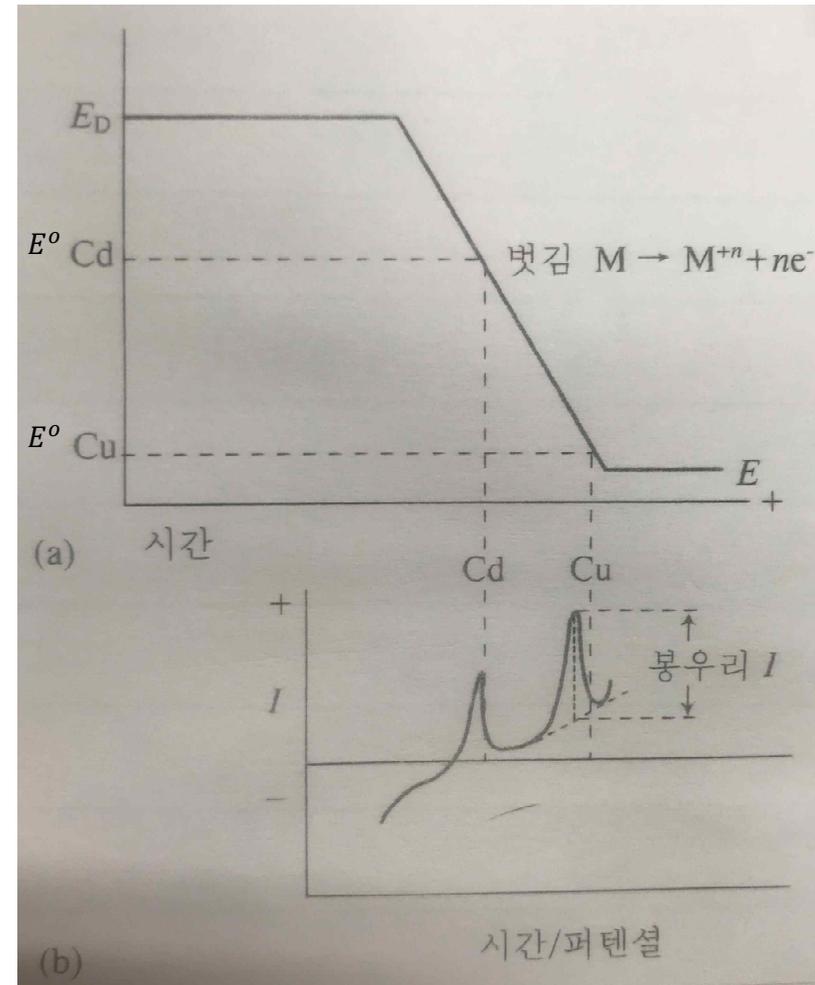
9.3 그 외 다른 폴라로그래피 / 전압-전류법

전압-전류법 정리



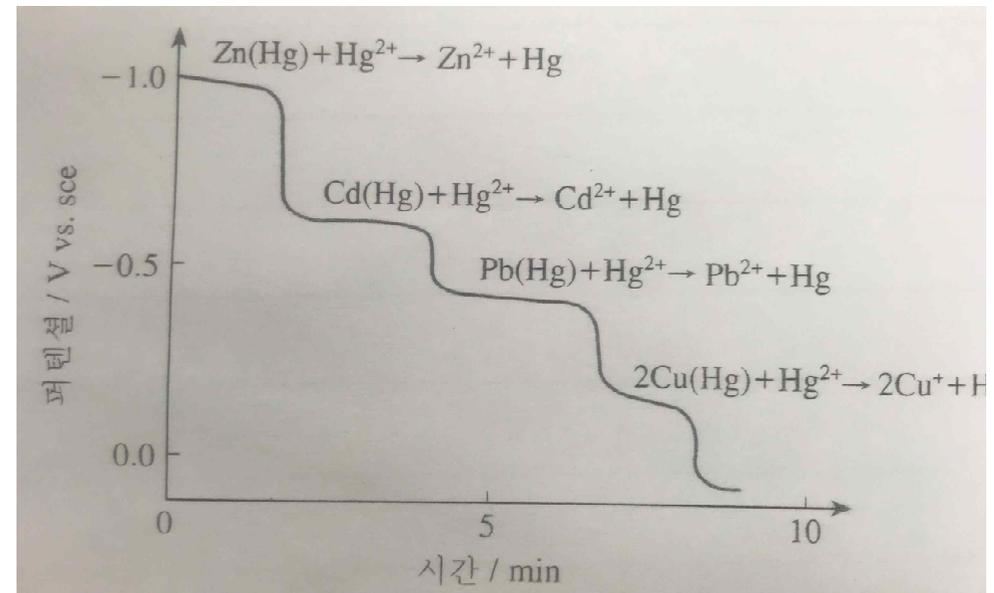
9.4 양극벗김분석법 (anodic stripping voltammetry)

- 매달린 수은방울전극 (hanging mercury drop electrode) 사용
 - $M^{n+}(aq) + n e^{-} \rightarrow M(Hg)$ 금속 M 은 수은전극에 녹아들어 amalgam을 형성
여기에 ramp potential 을 가하여
 - $M(Hg) \rightarrow M^{n+}(aq) + Hg + n e^{-} \rightarrow$ 다시 벗겨짐 $M(Hg) \rightarrow$ anodic reaction
양극쪽으로 전위를 증가시킬 때 얻어짐 \rightarrow 양극벗김 분석법
- 양극벗김전류를 측정하여 분석물질의 농도에 연관시킴



9.4 양극벗김분석법 (anodic stripping voltammetry)

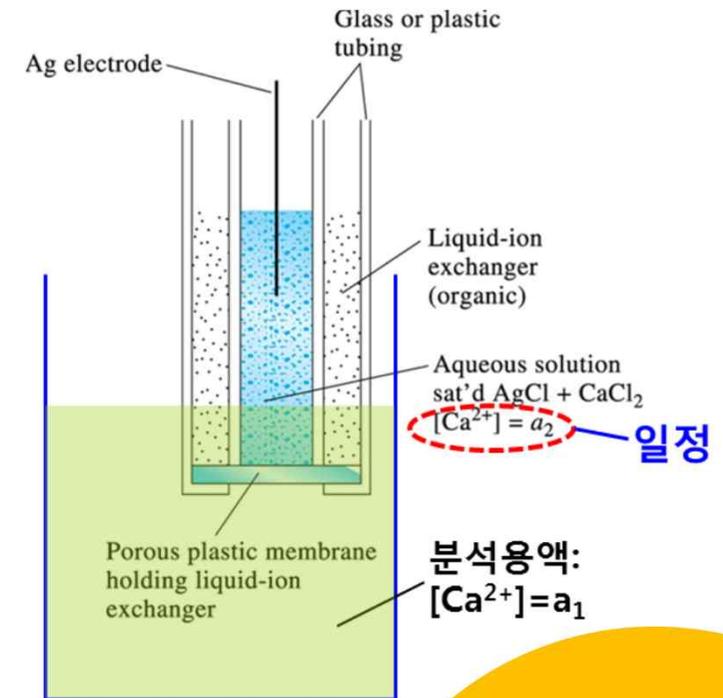
- Potential stripping analysis (PSA)
- 매달린 수은방울전극 (hanging mercury drop electrode) 사용
 - 수은박막전극 사용
 - 수은박막에 환원되어 있는 금속은
 - $M(\text{Hg}) + \text{oxidant} \rightarrow M^{n+}(\text{aq}) + \text{reductant} + \text{Hg}$
 - Oxidant : $\text{O}_2, \text{Hg}^{2+}, \text{Cr}^{6+}$ 등을 사용
- 전위는
 - 전극속의 금속농도 $[M(\text{Hg})]$ & 용액속의 금속이온농도 $[M^{n+}]$
 - Nernst equation 에 적용하여 구한다.
 - $$E = E^o + \frac{2.304 RT}{n} \log \frac{[M(\text{Hg})]}{[M^{n+}]}$$



9.5 Electrochemical sensors

9.5.1 전위차법을 이용한 센서

- 화학물질의 존재, 양, 반응으로 인해 발생하는 성질의 변화를 측정하는 장치
- 전기화학반응은 전자가 이동되고 전류가 흐르기 때문에 전류, 전압의 측정을 통해 sensing 함
- 전위차법을 이용한 센서 (potentiometric sensors)
 - 전위차법 : pH 센서를 이용
 - pH 센서는
 - 농도와의 연관성이 이상적인 직선
 - 직선을 형성하는 농도범위가 매우 넓다
 - 수소이온에 대한 선택도가 높다
- 전위차의 측정을 이용하는 센서 → 이온선택성 전극 (ion selective electrode)
 - $E_m = E_{const} \pm \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum_{j=1}^j K_{ij} a_j \right)$
 - E_{const} : 막을 경계로 하는 내부영역의 성분, 농도에 결정되는 전위
 - i : 분석하려는 이온, j : 방해이온, K_{ij} : j 이온에 대한 i 이온의 선택계수 (작을수록 i 의 선택도가 높다)
- 주로 생체시료분석에 사용
 - Urea(요소), 글루코스 등은 이온이 아닌 화합물이지만 효소(urease)를 쓰면 NH_4^+ 와 CO_3^{2-} 로 분해되어 각각의 이온에 선택성을 가지는 전극을 사용하여 분석한다.



9.5 Electrochemical sensors

9.5.2 전류측정을 통한 전기화학센서 (amperometric sensors)

- 산소분석을 위해 만든 Clark 전극
- 신생아의 탯줄의 혈관에 넣어 산소포화도 측정 → 호흡상태 검사
- 같은 원리로 글루코오스 센서
 - 테플론 막 속에 glucose oxide (GOD) 침윤
 - GOD가 글루코오스를 산화시킴
 - $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{10}O_6 + H_2O_2$
 - 생성된 H_2O_2 가 Clark전극에서 환원될 때의 전류가 글루코오스(포도당)의 양에 연관됨
 - 산소는 GOD 산화 → 산화된 GOD는 포도당 산화 → 산소가 요구됨
 - 혈중산소는 포도당의 산화에 부족하므로 산소의공급이 필요함
 - 음주단속 센서도 같은 원리임
- 한계전류 (산화)의 측정을 통하여 분석하고 싶은 물질의 양을 연관시키는 원리

