

## 기준전극 (Reference Electrode)



전위가 일정하며, 지시전극의 발생전위를 얻기 위한 전위의 기준이 되는 전극. 기준 전극과 다른 전극으로 전지를 만들어 그 기전력을 측정하면, 기준전극의 전위(electric potential)는 이미 알고 있으므로 측정하는 다른 전극의 전위를 알 수 있다.

※ 기전력 : 도체간 일정한 전위차를 보유하고 전류를 흐르게 하는 원동력.



가역적이어야 하며  
Nernst식을 따라야 함.



시간이 지나더라도  
일정한 전위를 나타내야 함.



전류가 흐른 후에도  
본래 전위로 돌아와야 함.



온도가 주기적으로 변해도  
과민반응이 나타나지 않아야 함.



01

은-염화은 전극 (Ag/AgCl Reference Electrode)

02

칼로멜 전극 (calomel Electrode)

03

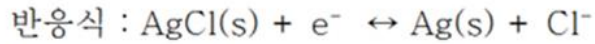
수은-황산수은 전극 (Mercury Sulfate Electrode)

04

수은-산화수은 전극 (Mercury - Oxide Mercury Reference Electrode)

### ④ 은-염화은 전극 (Ag/AgCl Reference Electrode)

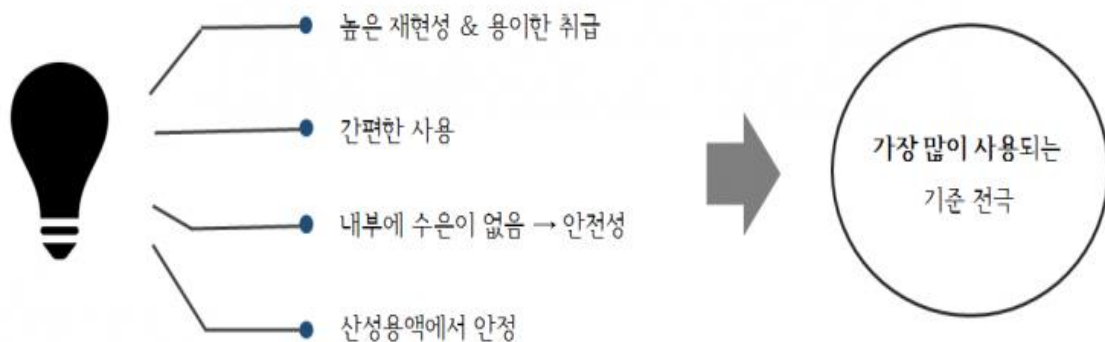
KCl 과 AgCl로 포화된 용액 속에 AgCl 고체가 담겨있는 형태의 반쪽 전지.



KCl이 포화된 전극의 경우, 25°C에서

$$E(\text{Ag}/\text{AgCl}) = +0.196 \text{ [V]}$$

$$E^\circ = +0.222 \text{ [V]}$$

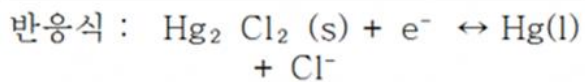


- 이 전극은 Cl<sup>-</sup> 이온 농도에 의존하므로 용액 중에 KCl 농도가 높게 되면 AgCl + Cl<sup>-</sup> → AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>로 인해 AgCl이 용해되는 경향이 있으므로 용액에 AgCl을 포화시켜야 한다.
- AgCl(s)도 기준 junction을 막는 원인이며 전극의 고장의 원인이 된다. 그러므로 AgCl을 용해시키기 위해선, 전극을 농축 암모니아 용액에 담가놓아야 한다.
- 온도 사이클에 대한 전위의 hysteresis가 덜하고 고온까지 전위가 안정하므로 고온에서도 사용가능하다.

※ hysteresis ( 히스테리시스 , 이력현상 ) : 물리량이 그 때의 조건에 결정되지 않고, 현재 상태가 그 이전 물체의 과거상태에 의존하는 것.

## ② 칼로멜 전극 (Calomel Electrode)

수은과 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>의 혼합물이 포화 KCl용액 중에 담겨 있는 형태의 반쪽 전지.



KCl이 포화된 전극의 경우, 25°C에서

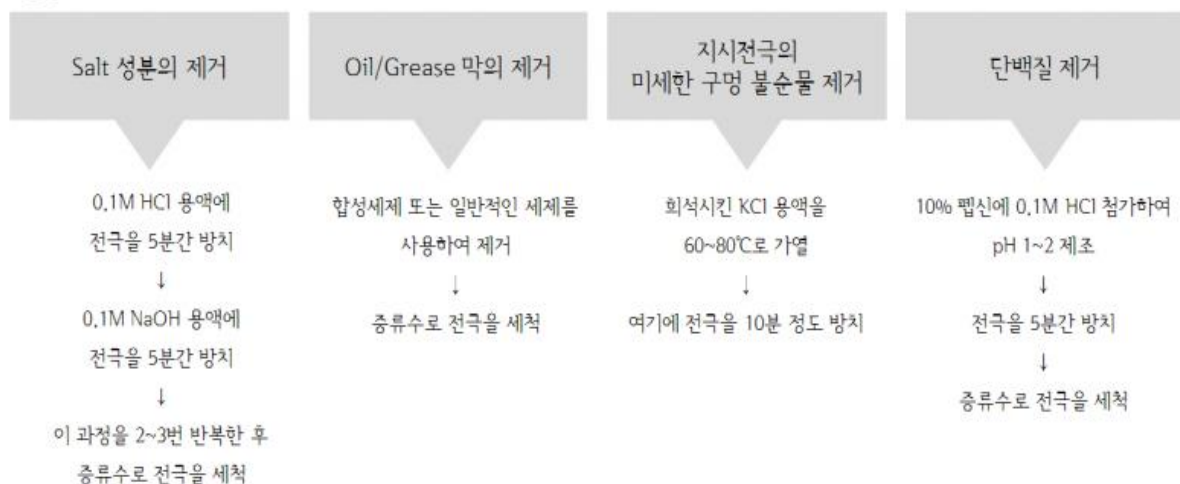
$$E(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = +0.241 \text{ [V]}$$

$$E^\circ = +0.268 \text{ [V]}$$

- 금속 난용성염 전극에 KCl 용액을 사용하므로 전위가 음이온 Cl<sup>-</sup>의 농도에 의존하게 된다.
- 보통 KCl의 포화용액을 사용하여 Cl<sup>-</sup> 이온농도를 일정하다고 가정하는 포화칼로멜 전극( SCE , saturated calomel electrode)을 가장 많이 사용한다.
- SCE전극은 온도 변화에 대한 응답이 늦고, 특히 70°C부근에서 칼로멜의 분해반응이 일어나므로 이 이상의 높은 온도에서는 사용이 불가하다.
- 산성용액에서 안정.

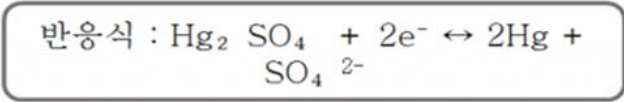
※ 난용성염 : 물이나 용매에 잘 녹지 않는 성질.

**?** 실험 도중 potential 오차가 크게 날 경우  
→ 은/염화은 & 칼로멜 전극에만 해당



### ③ 수은-황산수은 전극 (Mercury Sulfate Electrode)

전극은 Hg / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 또는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 구성.



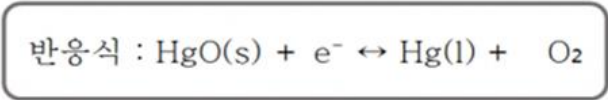
KCl이 포화된 전극의 경우, 25°C에서

$$E(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = +0.615 \text{ [V]}$$

기준전극으로부터 측정용액 Cl<sup>-</sup> 이온이 새어나가는 것을 피하려는 경우나, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온이 관여된 계에 사용.

### ④ 수은-산화수은 전극 (Mercury - Oxide Mercury Reference Electrode)

전극은 Hg / HgO / 1M NaOH 용액으로 구성.



KCl이 포화된 전극의 경우, 25°C에서

$$E(\text{Hg}/\text{HgO}) = +0.114 \text{ [V]}$$

강알칼리성 용액에서 안정하므로, 알칼리성 용액에서 기준전극으로 사용가능.

### ※ 기준전극 (Reference Electrode) 보관방법



#### 보관 방법

주기적으로 기준전극의 내부용액을 새로운 용액으로 교체하여 사용하는 것이 바람직하다.

전극 내부 용액과 같은 농도의 용액에 전극을 담귀 전극 끝이 젖은 상태로 보관한다.

단, 전극 전체가 용액에 잠기지 않도록 주의한다.

