

반사분광분석기법을 채용한 광학적 반자동적정장치의 제작과 응용

黃 燾

강원대학교 자연과학대학 화학과

(2001. 9. 7 접수)

Construction and Use of an Optical Semi-Automatic Titrator Employing the Technique of Reflectance Photometry

Hoon Hwang

Department of Chemistry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received September 7, 2001)

요 약. 반사분광분석기법을 채용한 광학적 반자동적정장치를 제작하여 산-염기적정, 산화-환원적정, 침전적정, 그리고 착화적정과 같은 네 가지 대표적 유형의 적정분석에서 적정장치의 효용성을 알아보았다. 광학적 반자동적정장치는 적정분석에서 적정액의 색만이 변하는 산-염기적정, 산화-환원적정, 그리고 EDTA 적정의 종말점 뿐 아니라 적정이 진행되는 동안 적정액에서 고체입자들이 형성되는 침전적정의 종말점 역시 성공적으로 판별할 수 있었다. 따라서 현재의 광학적 반자동적정장치는 앞으로 완전한 형태를 갖춘 광학적 자동적정장치의 제작으로 이어질 수 있는 가능성을 보여주었다.

ABSTRACT. An optical semi-automatic titrator was constructed employing the technique of the reflectance spectrometry and was tested for the determination of the end points of the acid-base, precipitation, and EDTA titrations. And since the current optical semi-automatic titrator built on the principle of the reflectance spectrometry could be successfully used even for the determination of the end point in the precipitation titration where the solid particles are formed during the titration process, it was found to be feasible that a completely automated optical titrator would be designed and built based on the current findings.

서 론

일반적으로 지시약(indicator)을 사용하는 수동적정(manual titration)에서는 당량점(equivalence point)을 지나 지시약의 색(적정액의 색)이 변하는 종말점(end point)을 구하며, 필요한 경우 바탕적정(blank titration)을 수행함으로써 적정오차(titration error)를 최소화한다. 그러나 지시약의 색이 변하는 지점의 판별을 적정 수행자의 육안에만 의존해야 하는 수동적정에서는 적정분석의 수행자에 따라 색 변화에 대한 판별력의 차이에 근거하는 오차가 발생할 소지가 높다. 이와 더불어 적정액과 적가액의 농도가 붉은 경우이나 최선의 지시약

을 사용할 수 없는 경우에서와 같이 종말점에서의 색의 변화가 분명하지 않은 적정분석에서는 종말점의 판별 작업에서의 정확성(accuracy)이나 재현성(reproducibility)이 낮아질 수밖에 없다. 수동적정에서 발생할 수 있는 이와 같은 문제점들을 극복하기 위해 적정분석의 자동화작업들이 다양하게 이루어지고 있다. 현재 널리 사용하고 있는 자동적정장치(autotitrator)들은 전위차법(potentiometry), 전류법(amperometry), 전기량법(coulometry), 그리고 전도도법(conductometry) 등과 같은 전기화학적 분석기법들의 원리에 근거를 두어 제작된 것들이다. 전기화학적 분석기법에 근거를 둔 자동적정장치들의 경우에는 지시약을 사용할 필요가 없으므로 지

시약의 색 변화에 관련된 어려움이 없다는 장점과 함께 적정액의 교반작업에 의해 초래되는 적정액의 소용돌이 현상이나 침전반응에 의한 고체입자의 형성 등에 의한 영향을 받지 않으므로 거의 모든 유형의 적정분석에 사용될 수 있다는 장점을 가진다. 그러나 이들 적정장치들도 나름대로의 단점들을 내포하고 있다. 예로써, 지시전극(indicator electrode)과 기준전극(reference electrode)과 같은 전극들을 사용하는 전위차법 자동적정장치(potentiometric autotitrator)의 경우 분석대상성분에 따라 적절한 지시전극을 선별적으로 사용해야 한다는 점, 전극들의 유지 및 관리의 번거로움, 그리고 저렴한 값이 아닌 전극가격에 따른 경제적인 부담 등을 들 수 있다.

적정분석의 자동화작업에서 고려할 수 있는 또 다른 기법으로 분광학적 분석법(spectrometry)를 생각할 수 있다. 즉, 만일 흡수분광분석법(absorption spectrometry)의 원리를 적정작업의 자동화에 적용할 수 있다면 전기화학적 자동적정장치들에 비해 보다 더 저렴한 비용으로 제작이 가능하고 사용법이 간편할 뿐 아니라 유지 및 관리에서의 번거로움이 적은 자동적정장치를 얻을 수 있다 하겠다.⁵⁴ 그러나 자동적정장치에 일반적인 흡수분광분석법의 원리를 도입하는 경우 광원(light source)과 광 검출기(light detector)가 적정액(titrant)이 담긴 용기를 사이에 두고 서로 마주보게 배열하게 되며, 이 경우 다음과 같은 문제점들이 발생한다. 우선 침전적정에서의 같이 적정의 과정동안 고체입자들이 형성되는 경우에는 입자들에 의한 빛의 산란(scattering) 등에 의해 흡수분광분석법의 원리가 제대로 적용될 수가 없다. 또한, 교반작업에 의한 적정액의 소용돌이 현상 역시 흡수분광분석법을 채용한 적정분석의 자동화에 또 다른 장애요인으로 작용할 수 있다. 그러나 기존의 흡수분광분석과는 달리 광원과 광 검출기가 모두 같은 쪽에 배열되는 반사분광분석법(reflectance spectrometry)의 원리가 자동적정장치의 제작에 도입된다면 적정의 과정동안 적정액에서 발생하는 소용돌이 현상이나 고체입자의 형성 등이 장애요인으로만 작용하지는 않을 것으로 생각할 수 있다. 또한, 최근 반사분광분석에 관한 연구결과들에 의하면 가시광 영역의 빛들을 광원으로 사용하는 반사분광분석에서 시료용액의 농도와 반사도(degree of reflectance)사이에는 직선적인 관계가 성립함이 알려졌다.⁵⁶ 따라서 이 연구에서는 반사분광분석의 원리를 채용한 광학적 적정장치를 제작하여 적정분석의 과정동안 적정액의 색만이 변하는 산-염기적정과

산화-환원적정 그리고 EDTA적정에서의 효용성을 알아 보았다. 또한, 적정분석이 진행되는 동안 적정액에서 고체입자가 형성되는 침전적정에서의 적정장치의 성능을 시험해 보았다.

실 험

광학적 반자동적정장치의 제작. Fig. 1은 이 연구에서 제작한 광학적 반자동적정장치의 계통도를 보여주고 있다. 이 그림에서 Buret(A, 50-mL)의 끝(tip)부분에는 solenoid valve(B, two-way valve, 사용전압: 24 V DC)가 연결되어 있다. Solenoid valve가 'ON' 상태인 경우에는 buret에 담겨진 용액이 적정액(D)에 적기되며, 'OFF'상태가 되면 적기는 중지된다. Solenoid valve의 'ON/OFF'상태는 valve에 연결된 전자조절회로기판(electronic control circuit board)(I)에 부착된 relay(G, 작동전압 12V DC)의 작동상태에 따라 결정된다. 광원(L)으로는 3개의 고휘도 발광다이오드(high luminescence light emitting diode, LED)들을 사용하였고 LED들은 적절한 크기로 절단한 후 전원을 연결한 전자회로기판 위에 서로 인접한 정삼각형의 형태로 설치하였으며, 필요한 경우 원하는 파장(색)의 빛을 내는 LED들로 쉽게 교체할 수 있도록 하였다. LED들이 설치된 전자회로기

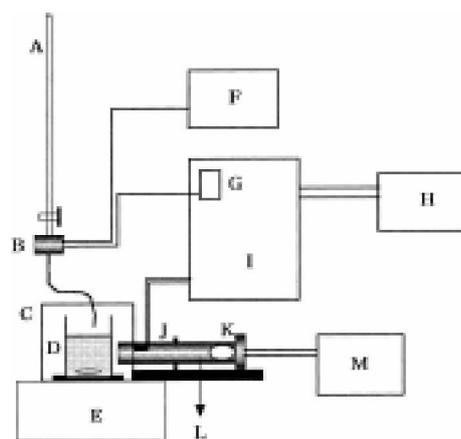


Fig. 1. Schematic Diagram of an Optical Semi-Automatic Titrator. A: buret, B: solenoid valve, C: cover, D: beaker, E: magnetic stirrer, F: DC power supply for the solenoid valve, G: relay, H: DC power supply for the circuit board, I: electronic control circuit board, J: light detector (silicon photo diode), K: light emitting diodes(leds), L: black plastic tube, M: DC power supply for the leds.

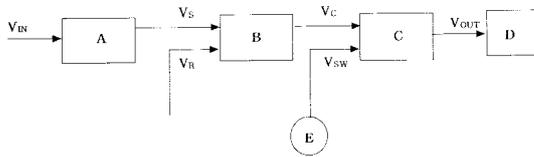


Fig. 2. Schematic Diagram of the Electronic Control Circuit. V_{IN} : voltage output from the photodiode, A: operational amplifier IC (741) V_S : voltage output from the op-amp IC, B: voltage comparator IC (741), V_R : the reference voltage, V_C : voltage output from the comparator IC, C: flip-flop IC (4013) voltage input from the push-button switch, V_{OUT} : voltage output from flip-flop IC, D: relay.

관은 검은 색 플라스틱 관(I, 내경: 약 2.5 cm, 길이: 약 5 cm)의 한쪽 끝 내부에 삽입함으로써 LED들로부터 방출된 빛을 모두 관의 내부로 인도하였다. 광 검출기(K)로는 가시광 영역의 빛에 감응하는 silicon photodiode(최대감응파장: 550 nm)를 사용하였다. Photodiode는 플라스틱 관(I)의 다른 쪽 내부 위 부분에 부착하였으며, 감광면은 적정액이 담긴 비이커(D)와 마주보도록 만들어 뒷부분에 위치한 LED광원으로부터 방출된 빛이 감광면에 직접 도달하지 않도록 하였다. 비이커(D)와 플라스틱 관(I)의 앞부분 일부는 필요에 따라 상자형태의 검은 색 덮개(C)를 씌워 외부로부터의 빛을 완전히 차단할 수 있도록 하였다.

광학적 반자동적정장치의 작동방식. Fig. 2는 solenoid valve의 'ON/OFF' 작동을 위해 사용한 전자조절회로의 계통도이다. 이 회로에서는 사용된 모든 집적회로(integrated circuit, IC)의 작동을 위해서는 12V DC power supply를 사용하였다. 전자조절회로에 의해 solenoid valve의 'ON/OFF' 작동을 조절하여 buret에 담긴 용액을 적정액에 적기하거나 차단하는 작업, 즉 광학적 반자동적정장치의 작동방식은 다음과 같이 적정분석의 유형에 따라 달라진다.

Case I 적정이 종말점에 도달하면서 광검출기에 입사되는 반사광의 세기가 급격하게 감소하는 적정의 경우. 광검출기에 도달한 반사광에 의해 발생하는 신호(전압, V_C)는 신호증폭용 집적회로(op-amp IC)(A, 741)에서 증폭된다. Op-amp IC에 의해 증폭되어 출력되는 신호(V_S)는 전압비교용 집적회로(voltage comparator IC)(B, 741)에 입력되면서 임의로 정해진 기준전압(V_R)의 크기와 비교된다. 다시 말해 기준전압(V_R)은 예비적정을 통해 임의로 설정하며, 종말점에 도달하기 전에는 기준전

압이 증폭된 신호에 비해 더 작은 값을 가지지만($V_S > V_R$) 종말점에 도달한 이후에는 기준전압이 더 커질 수 있도록($V_S < V_R$) V_R 의 값을 설정해 주는 것이다. 적정이 시작되기 전에는 기준전압이 증폭된 광검출기의 출력 전압보다 더 작으므로($V_S > V_R$) voltage comparator IC로부터의 출력신호(V_C)는 'LOW상태'('0V상태')가 되며, 이 신호는 flip-flop IC(C, 4013)에 입력된다. Flip-flop IC는 voltage comparator IC로부터의 출력된 'LOW상태'의 신호(V_C)와 push-button switch(E)의 신호(V_{SW})를 서로 비교한다. Push-button switch의 출력신호(V_{SW})는 switch를 작동하기 전에는 V_C 와 같은 'LOW상태'가 되며, 따라서 flip-flop IC의 출력신호(V_{OUT}) 역시 'LOW상태'가 된다. 그러나 push-button switch를 눌러주면 그 순간 V_{SW} 는 'HIGH상태'('12V상태')로 변하게 되고 그 결과 flip-flop IC의 출력신호(V_{OUT})도 'HIGH상태'로 전환되어 relay(D)를 'ON상태'로 작동시킨다. Relay가 'ON상태'가 되면 buret tip에 연결된 solenoid valve가 열려('ON상태') 용액이 적기되면서 적정이 시작된다. 적정이 진행되어 증폭된 광검출기의 신호(V_S)가 기준전압(V_R)에 비해 더 작아지는($V_S < V_R$) 지점에 도달하면, voltage comparator IC의 출력신호(V_C)는 'HIGH상태'로 변한 후 flip-flop IC로 입력된다. 이 때 push-button switch로부터 flip-flop IC로 입력되는 신호(V_{SW})는 이미 'LOW상태'로 환원되어 있는 상태이다. 따라서 flip-flop IC로부터의 출력신호(V_{OUT})는 'LOW상태'가 되어 relay는 'OFF상태'가 되고 이 순간 solenoid valve도 닫히면서('OFF상태') 용액의 적기는 차단된다.

Case II 적정이 종말점에 도달하면서 광검출기에 입사되는 반사광의 세기가 급격하게 증가하는 경우. 앞의 경우와는 달리 voltage comparator IC로 입력되는 신호들인 V_S 와 V_R 의 입력위치를 맞바꾸어 준 다음, 예비적정을 통해 적정의 초기에는 ' $V_S < V_R$ '이지만 종말점에 도달하면서 ' $V_S > V_R$ '와 같은 관계가 이루어질 수 있는 적절한 V_R 값을 찾아 기준전압으로 설정해 준다. 적정이 시작되기 전($V_S < V_R$)에는 voltage comparator IC로부터의 출력신호(V_C)는 'LOW상태'로 flip-flop IC(C)에 입력되어 push-button switch(E)로부터의 신호(V_{SW})와 비교된다. 즉, V_C 가 'LOW상태'로 입력되는 동안 push-button switch를 눌러 V_{SW} 를 순간적으로 'HIGH상태'로 만들어 주면 flip-flop IC로부터의 출력신호(V_{OUT})는 'HIGH상태'가 되어 relay가 작동한다('ON상태'). 이 순간 buret tip에 연결된 solenoid valve가 열리면서('ON

상태) 용액이 적기되기 시작한다. 적정이 진행되면서 ' $V_s > V_R$ '이 성립하는 지점에 도달하면, voltage comparator IC의 출력신호(V_C)는 'HIGH상태'로 변하여 flip-flop IC로 입력된다. 이 때 push-button switch로부터 flip-flop IC에 입력되는 신호(V_{sw})는 적정이 시작된 후 다시 'LOW상태'로 환원되어 있는 상태이므로 flip-flop IC로부터의 출력신호(V_{out})는 'LOW상태'가 된다. 따라서 relay의 작동은 멈추고('OFF상태') solenoid valve도 닫히면서('OFF상태') buret으로부터의 용액의 적기는 정지된다.

결과 및 고찰

산-염기적정. HCl용액에 NaOH용액을 적기하는 산-염기적정($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$)을 사용하였다. 이 적정에서는 통념상 지시약으로 사용하는 페놀프탈레인(phenolphthalein)이 가해진 적정액이 무색에서 분홍색으로 변하면서 적정액 전체가 약 30초간 분홍색을 유지하는 지점이 종말점으로 받아들여진다. 이러한 산-염기적정에서는 초록색 고휘도 LED를 광원으로 사용하여 적정이 종말점에 도달하면 광검출기에 입사되는 반사광의 세기가 급격하게 감소하도록 유도하였다. Fig. 3의 A는 HCl 용액을 NaOH로 적정하는 동안 광검출기의 출력단자를 기록기(recorder)에 직접 연결한 후 광검출기로부터의 신호(V_s)가 변하는 모습을 측정한 결과를 보여준다. 이에 따르면 HCl용액에 NaOH용액을 적기하는 산-염기적정의 경우 언급한 두 가지 적정유형들 중 case I에 해당한다. Table 1은 0.0100 M HCl 표준용액 50.0 mL에 지시약(0.050 g의 phenolphthalein을 50 mL의 ethanol에 녹인 후 물로 희석하여 100 mL로 만들고 0.5 mL씩 사용)을 가한 후 ~0.10 M NaOH용액을 적기하여 얻은 적정결과를 수동적정과 비교하여 보여준다. 이 표에 의하면 주적정(main titration)과 바탕적정 모두에서 광학적 반자동적정장치가 수동적정에 비해 보다 더 높은 재현성을 보여줌을 알 수 있다. 이는 수동적정에서는 연구자의 육안만으로 적정액 전체가 분홍색으

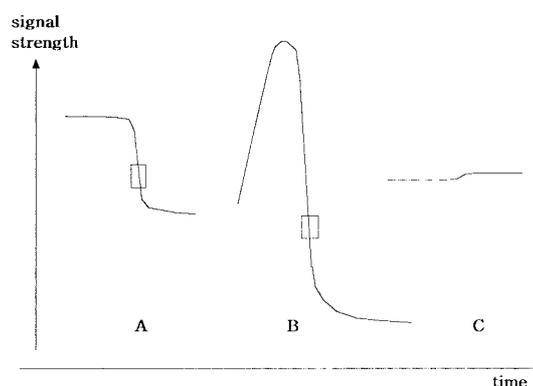


Fig. 3. Titration Curves Obtained by Direct Connection of the Output Signal of the Photodiode to a Recorder (sensitivity: 10 mV, chart speed: 20 mm/hr). A: acid-base (0.010 M H^+ vs. 0.10 M OH^- using phenolphthalein) titration. B: precipitation (Mohr Method: 0.010 M Cl^- vs. 0.10 M Ag^+) titration. and C: EDTA (0.010 M Mg^{2+} vs. 0.10 M EDTA using EBT) titration.

로 변한 후 그 색이 약 30초간 지속되는 지점을 판별하기가 쉽지 않기 때문이다. 광학적 반자동적정장치를 사용하여 얻은 종말점이 수동적정에 의한 값들에 비해 다소 큰 값을 보이는 것은 다음과 같은 이유 때문이다. 광학적 반자동적정장치의 경우에는 적정분석에 앞서 종말점에 해당하는 지점에서 NaOH용액의 적기가 멈출 수 있도록 V_R 의 값을 설정해 주는 예비적정과정을 필요로 한다. 이러한 예비적정에서 적정액의 색이 다소 진한 분홍색을 띠는 지점에 해당하는 V_R 값(Fig. 3의 A의 곡선에서 직사각형으로 표시한 부분의 아래쪽에 해당하는 값)을 선택하였다. 따라서 실제적정에서 구한 종말점이 수동적정에 비해 다소 크게 나타난 것이다. 그러나 이러한 적정오차는 똑같은 V_R 값으로 고정된 상태에서 수행한 바탕적정에 의해 제거될 수 있음을 알 수 있다. 이와 같이 바탕적정을 통한 보정작업에도 불구하고 수동적정의 당량점이 반자동적정장치에 의한 당량점에 비해 다소 작게 얻어졌음을 볼 수 있다. 이와 같

Table 1. The comparison of the end points obtained from the triplicate titrations of 50.0 mL of 0.0100 M HCl with ~0.10 M NaOH by the manual titration and the optical semi-automatic titrator

	End point	
	Main titration	Blank titration
Manual titration	4.96±0.02 mL	0.02±0.01 mL
Optical semi-automatic titrator	5.10±0.01 mL	0.10±0.01 mL

은 차이는 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하는 'HCl vs. NaOH 적정'에서 종말점을 찾아내는 과정에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 일반적으로 이러한 산(HCl)-염기(NaOH)적정에서의 종말점은 적정액 전체의 색이 핑크색을 나타내고 그 색이 약 30초간 지속되는 곳으로 규정하고 있다. 이는 수동적정의 경우 적정의 수행자가 적정액의 핑크색이 지속되는 시간을 정확히 30초로 규정한 후 그에 따라 종말점을 결정하였다 하더라도 그 시간이 다소 길거나 짧았을 가능성도 있다는 것을 의미한다. 그러나 반자동적정장치의 경우 이러한 오차를 없애기 위해 당량점을 충분히 지난 시점(적정액의 색이 다소 진한 핑크색을 나타내는 시점)에서 적정이 중지되도록 하였다. 따라서 이 실험의 경우 바탕적정의 결과에 의해 얻어진 수동적정의 당량점이 반자동적정장치에 의해 얻어진 당량점에 비해 다소 작은 값을 보여주는 것으로 여겨지며, 반자동적정장치에 의한 당량점을 보다 정확한 값으로 받아들일 수 있다 하겠다.

산화-환원적정. 산성 FeCl_2 용액에 KMnO_4 용액을 가하여 Fe^{2+} 이온이 Fe^{3+} 이온으로 산화되면서 MnO_4^- 이온은 Mn^{2+} 이온으로 환원되는 반응을 사용한 적정을 사용하였다. 이 경우 KMnO_4 는 자체 지시약(self indicator)으로 행동하며, 종말점에 도달하기 전에는 적정액이 무색을 나타내지만 종말점에 도달하면서 여분의 KMnO_4 에 의해 적정액이 분홍색을 띠게 된다. 따라서 이 경우 역시 case I과 같은 유형의 적정이므로 산-염기적정에서와 같은 방식으로 광학적 반자동적정장치를 사용하였다. 여기서는 0.010 M 정도의 Fe^{2+} 이온의 용액 50.0 mL에 ~ 1 M H_2SO_4 용액 10 mL를 가하여 산성으로 만든 후 ~ 0.10 M KMnO_4 용액을 적가하는 산화-환원적정을 수행하였다. 적정결과에 의하면 Fe^{2+} 이온의 수용액이 나타내는 불안정성(Fe^{2+} 이온은 수용액 속의 용존산소에 의해 Fe^{3+} 이온으로 산화된다)에 의해 수동적정 및 광학적 반자동적정장치에 의한 적정결과와 재현성이 모두 낮았다. 그러나 광학적 반자동적정장치를 사용한 개별 적정에서는 종말점의 판별이 성공적으로 이루어질 수 있음이 밝혀졌다. 따라서 향후 안정한 산화-환원쌍을 사용한 적정분석을 통하여 광학적 반자동적정장치의 성능을 알아보아야 하겠지만, 산화-환원적정 역시 산-염기적정과 마찬가지로 적정액의 색만이 변하므로 산-염기적정에서 그 성능이 검증된 광학적 반자동적정장치는 산화-환원적정에서도 제대로 작동할 수 있는 것으로 받아들여도 별 문제가 없는 것으로 판단된다.

침전적정. 여기서는 NaCl 용액에 AgNO_3 용액을 적가하는 ($\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$) Mohr법 적정을 사용하였다. 이 적정에서 적정액의 액성을 약한 염기성으로 조절하기 위해 50 mL의 적정액에 1 g의 NaHCO_3 를 녹여주었다. 지시약으로는 5 g의 K_2CrO_4 를 물에 녹여 100 mL수용액을 만든 후 0.5 mL씩 사용하였다. Mohr법 적정에서는 적정이 시작 전 부명한 연한 노란 색(지시약으로 사용한 CrO_4^{2-} 용액의 색)을 나타내던 적정액이 적정이 진행됨에 따라 형성되는 AgCl 침전입자들이 용액 전반에 걸쳐 흰색 구름의 형태를 이루며, 당량점을 지나 여분으로 가해진 Ag^+ 이온들이 지시약의 성분인 CrO_4^{2-} 이온과 반응하여 ($2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$) 붉은 색 Ag_2CrO_4 침전을 형성하면서 분홍색 침전입자구름이 형성되는 지점을 종말점으로 받아들인다. Fig. 3의 B는 이러한 적정에 광학적 반자동적정장치를 사용하여 적정이 진행되는 동안 광검출기에서 발생한 신호(V_s)가 변화하는 모습을 측정된 결과를 보여준다. 침전적정의 경우 앞의 산-염기적정과 달리 적정이 진행되면서 광검출기에 도달하는 반사광의 세기가 점차 급격한 증가를 보이다가 당량점을 지나면서 다시 급격히 감소함을 나타내고 있다. 이는 다음과 같은 적정액의 변화에 기인한다. 적정이 시작되기 전 초록색 광원에 의해 방출된 빛은 연한 노란색 적정액으로부터 반사되어 광검출기에 도달하며, 따라서 반사광의 세기는 작다. 그러나 적정에 진행되면서 적정액에는 흰색의 AgCl 침전입자들이 형성되기 시작하여 이들 입자들에 의한 반사광의 세기는 증가하고 AgCl 입자들의 수가 증가하면서 반사광의 세기도 급격히 증가한다. 그러나 당량점을 지나 붉은 색의 Ag_2CrO_4 입자들이 형성되면 침전입자구름의 색이 분홍색으로 변하고 반사되는 초록색 빛의 세기는 다시 급격하게 감소하기 시작한다. 이러한 침전적정에서 case I과 같은 방식으로 광학적 준자동 적정장치를 작동시키기 위해서는 광검출기로부터의 신호(V_s)가 기준전압에 비해 작아지는 지점($V_s < V_R$)에 해당하는 V_R 를 선택하여야 한다. 따라서 예비적정을 통해 반사광의 세기가 급격히 감소하여 $V_s < V_R$ 이 성립하는 V_R 값(Fig. 3의 B에서 직사각형으로 표시한 부분 중 한 곳에 해당하는 값)을 설정하였다. Table 2에서는 Mohr법 적정에 대한 수동적정과 광학적 반자동적정장치에 의한 결과들을 보여준다. 이 적정에서도 광학적 반자동적정장치의 경우 보다 높은 재현성을 보임을 알 수 있다.

EDTA적정. 이 적정에서는 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 완충용액을 사

Table 2. The comparison of the end points obtained from the experiments of the precipitation and the EDTA

	End point*	
	Precipitation	EDTA
Manual titration	5.38±0.01 mL	5.71±0.01 mL
Optical semi-automatic titrator	5.40±0.01 mL	5.72±0.01 mL

*Results from the triplicate titrations

용하여 pH가 10정도로 조절된 Mg^{2+} 용액에 EDTA용액을 적가하였으며($Mg^{2+}+EDTA \rightarrow MgEDTA^{2-}$), 지시약으로는 eriochrome black T(EBT)용액을 사용하였다. 종말점은 금속이온과 지시약사이의 착물(여기서는 Mg^{2+} -EBT)이 나타내는 연한 붉은색이 지시약만의 연한 푸른색으로 변하는 지점이다. Fig. 3의 C는 이러한 EDTA 적정에서 초록색 LED를 광원으로 사용하는 경우 광검출기로부터 발생하는 신호가 적정이 진행함에 따라 변화하는 모습을 보여준다. 이에 따르면 EDTA적정의 경우 산-염기적정이나 침전적정과는 달리 적정의 초기에 비해 종말점이후의 지점에서 광검출기의 신호가 더 커짐을 볼 수 있다. 이는 EDTA적정은 앞에서 언급한 case II와 같은 유형의 적정임을 의미한다. 따라서 초록색 LED를 광원으로 사용하는 광학적 반 자동적정장치는 case II와 같은 방식으로 작동시켜야 한다. 그러나 광원을 붉은색 LED로 바꾸어 준다면 광검출기의 신호(V_s)가 Fig. 3의 C와는 정반대의 모습으로 변하게 될 것이므로 case I과 같은 방식으로 광학적 반자동적정장치를 작동시킬 수가 있게 된다. 이 실험에서는 case II의 방식으로 광학적 반자동적정장치를 작동시켰으며, 그 이유는 이 적정장치에서 사용한 광검출기가 초록색 영역의 빛에 가장 민감하게 감응하기 때문이었다. Fig. 3의 C를 보면 EDTA적정의 경우에는 앞의 다른 유형의 적정들과는 달리 종말점에서의 신호변화가 아주 작고 서서히 나타남을 알 수 있다. 그 이유는 EBT를 지시약으로 사용하는 일반적인 EDTA적정에서 적정액은 연한 붉은색(정확하게는 연한 붉은 포도주 색)에서 보라색을 거친 후 연한 푸른색으로 변하기 때문이다. 따라서 EDTA적정에서는 적정을 수행하는 동안 외부로부터의 빛을 최대한 차단해 줌으로써 광검출기에 도달하는 빛들 중 반사광에 의한 기여도를 증가시켜줄 필요가 있다. 따라서 EDTA적정에서는 외부 빛 차단용 덮개를 설치한 후 적정을 수행하였다. Table 2에서는 0.0100 M Mg^{2+} 용액 50.0 mL에 0.10 M EDTA용액을 사용한 수동적정과 광학적 반자동적정장치에 의한 적정결과를 비

교하여 보여준다. 이 표에 의하면 광학적 반자동적정장치를 사용하여 얻은 결과들의 재현성은 수동적정에 의한 결과에 비해 더 높음을 알 수 있다. 그러나 EDTA적정결과들의 재현성은 항상 높게만 얻어지지 않았다. 그 이유는 Fig. 3의 C에서 볼 수 있었던 바와 같이 EDTA 적정에서는 광검출기의 신호(V_s)변화가 그리 크지 않기 때문이다. 즉, 앞에서 서술한 바와 같이 이 실험에서 제작한 광학적 반자동적정장치의 경우 예비실험을 통하여 적절한 기준전압(V_R)을 설정해 준 후, 적정초기의 상태인 ' $V_s < V_R$ '이 종말점에 도달하면서 ' $V_s > V_R$ '로 바뀔 수 있도록 해 주어야 한다. 그러나 EDTA적정의 경우에는 다른 유형의 적정들에 비해 V_R 의 값을 설정할 수 있는 영역이 아주 좁다(Fig. 3에서 A와 B와는 달리 C의 경우에는 V_R 의 설정이 가능한 영역을 표시하지 못할 정도임). 또한, 이 연구가 수행된 실험실의 경우 실험실로 유입되는 전압의 불안정성이 대단히 커 자동전압조정장치(automatic voltage control, AVR)를 사용하고 있으나 AVR로부터 출력된 전압 역시 그 변화 폭이 다소 크다. 따라서 이미 설정한 V_R 의 값이 다소 변하는 현상이 발생하였으며, 그 결과 광학적 반자동적정장치를 사용한 적정결과들은 낮은 재현성을 보이기도 하였다. 심지어는 V_R 의 값의 변화 폭이 V_R 설정가능영역에 비해 더 커지는 경우에는 적정이 종말점에 도달하기 전에 적정장치의 작동이 멈추거나 종말점을 지난 지점에서 적정장치의 작동이 멈추지 않는 경우들도 발생하였다. 그러나 차후 보다 안정된 전원의 사용으로 이러한 문제점을 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

결 론

반사분광분석기법을 채용한 광학적 반자동적정장치를 제작하여 산-염기적정, 산화-환원적정, 침전적정, 그리고 착화적정과 같은 네 가지 대표적 유형의 적정분석에서 장치의 효용성을 알아보았다. 광학적 반자동적정장치는 적정의 과정에서 적정액의 색이 변하는 산-염기

적정과 산화-환원적정의 종말점 뿐 아니라 적정이 진행되는 동안 적정액에서 고체입자들이 형성되는 침전적정의 종말점 역시 성공적으로 판별할 수 있었다. 보다 안정한 전압을 제공할 수 있는 전원장치를 사용하면 EDTA적정과 같이 적정액의 색변화가 크지 않은 경우에도 광학적 반자동적정장치를 효과적으로 사용할 수 있는 가능성도 보여주었다. 또한, 모든 유형의 적정분석에서 광학적 반자동적정장치를 사용한 적정결과와 재현성은 수동분석에 비해 높게 일어났다. 따라서 현재의 광학적 반자동적정장치는 앞으로 완전한 형태를 갖춘 광학적 자동 적정장치의 제작으로 이어질 수 있는 가능성을 보여주었다.

인용문헌

1. Strobel, Howard. A.; Heineman, William R. *Chemical Instrumentation: A systematic Approach*, the 3rd Ed.; John Wiley & Sons Inc.: Canada, 1989; pp 1037-1040, 1154-1162, 1169-11791.
2. Rocha, F. R. P.; Boaventura, F. A. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 258.
3. Fulton, R.; Ross, M.; Schroeder, K. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 721.
4. Olsen, E. D.; Foreback, C. *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 206.
5. 황 훈; 정동승 *대한화학회지* **2000**, *44*(4), 316.
6. 황 훈; 이경수; 정세희 *대한화학회지* **2001**, *45*(1), 45.