

단 신

표준 광학적 셀과 반사분광분석기법을 채용한 광학적 적정장치의 제작과 응용

黃 燾

강원대학교 자연과학대학 화학과
(2002. 2. 22 접수)

The Construction and Application of an Optical Titrator Employing the Technique of the Reflectance Spectrometry and the Standard Optical cell

Hoon Hwang

Department of Chemistry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea
(Received February 22, 2002)

주제어: 광학적 적정장치, 반사분광분석법

Keywords: Optical Titration, Reflectance Spectrometry

서 론

일반적으로 지시약(indicator)을 사용하는 적정분석(titrimetry)에서는 당량점(equivalence point)을 지난 후 지시약의 색(적정액의 색)이 변하는 종말점(end point)을 구하게 되며, 필요한 경우 바탕적정(blank titration)을 수행함으로써 적정오차(titration error)를 최소화한다. 그러나 지시약의 색이 변하는 지점의 판별을 적정 수행자의 육안에만 의존해야 하는 수동적정(manual titration)에서는 적정분석을 수행하는 사람이 소유하는 색 변화에 대한 판별력의 차이에 근거하여 피할 수 없는 오차가 발생할 소지가 높다. 이와 더불어 적정액이나 적가액의 농도가 아주 높은 경우와 최적의 지시약을 사용할 수 없는 경우에서와 같이 종말점에서의 색의 변화가 명확하지 못한 적정에서는 종말점 판별작업의 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(am-

perometry), 전기량법(coulometry), 그리고 전도도법(conductometry) 등과 같은 전기 화학적 분석기법들의 원리에 근거를 두어 제작된 것들이다. 전기 화학적 분석기법에 근거를 둔 적정장치들의 경우에는 지시약을 사용할 필요가 없으므로 지시약의 색 변화에 관련된 어려움이 없다는 장점을 가진다. 또한, 적정액의 교반작업에 의해 초래되는 적정액의 소용돌이 현상이나 침전 반응에 의한 고체입자의 형성 등에 의하여 별 영향을 받지 않기 때문에 거의 모든 유형의 적정분석에 사용될 수 있다는 장점이 있다. 그러나 이들 적정장치들은 나름대로의 단점들을 내포하고 있다. 예로써, 지시전극(indicator electrode)과 기준전극(reference electrode)을 사용하는 전위차법 자동적정장치(potentiometric autotitrator)의 경우 분석대상성분에 따라 적절한 지시전극을 선별적으로 사용해야 한다는 점, 전극들의 유지 및 관리의 번거로움, 그리고 저렴한 가격에 따른 경제적인 부담 등을 들 수 있다.

적정분석의 자동화작업에서 고려할 수 있는 또 다른 기법으로 분광학적 분석법(spectrometry)를 들 수 있다. 이 경우 우선적으로 고려할 수 있는 기법이 흡수분광분

석법(absorption spectrometry)이며, 흡수분광분석법의 원리를 적정작업의 자동화에 적용할 수 있다면 저렴한 비용으로 제작이 가능하고 사용법이 간편할 뿐 아니라 유지 및 관리에서의 번거로움이 적은 자동적정장치를 얻을 수 있다 하겠다.^{5,6} 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 되어 다음과 같은 문제점들이 발생한다. 첫째, 침전적정에서와 같이 적정의 과정동안 고체입자들이 형성되는 경우에는 입사들에 의한 빛의 산란(scattering) 등에 의해 흡수분광분석법의 원리가 적용될 수 없다. 두 번째, 적정액의 교반작업에 의해 발생하는 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. 최근 반사분광분석에 관한 연구결과들에 의하면 가시광 영역의 빛들을 광원으로 사용하는 반사분광분석에서 시료용액의 농도와 반사도(degrees of reflectance)사이에는 지선적인 관계가 성립함이 알려졌다.^{5,6} 또한, 반사분광분석의 기법을 채용하여 제작한 광학적 반자동적정장치는 적정의 과정동안 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 있음이 알려졌다.⁷

이 연구에서는 적정액을 담은 용기로 광 투과거리(optical path length)가 1cm인 표준 광학적 셀을 도입하여 보았다. 적정액을 담은 용기로 표준 셀을 사용할 수 있다면 비이커와 같은 일반적인 용기를 사용하는 것에 비해 다음과 같은 장점들을 가질 수 있다. 첫째, 적정장치의 전체 규모가 크게 줄어들 수 있어 장치의 소형화에 기여할 수 있다는 점이다. 두 번째로는 주어진 적정분석에서 사용하는 모든 용액들(적정액, 적가액 그리고 지시약)의 양을 현저히 줄일 수 있다는 점을 들 수 있다. 반면에 흡수분광분석에서 광 투과거리를 대폭적으로 감소시킨다는 것은 광 투과거리의 감소에 비례하여 흡광도가 역시 감소함으로써 결과적으로 종말점

에서의 색변화가 보다 더 미세해 진다는 것을 의미한다. 결국 통상적인 흡수분광분석기법을 채용한 광학적 적정장치를 사용한다면 그와 같은 미세한 색변화를 감지하는 작업이 더욱 더 어려워 질 수 있음을 예상할 수 있다. 그러나 종전의 연구결과⁶에 따르면, 반사분광분석 기법은 흡수분광분석기법에 비해 아주 낮은 농도영역에서 용액의 농도변화에 기인하는 미세한 색변화를 보다 더 성공적으로 감지할 수 있음이 밝혀졌다. 따라서 이 연구에서는 표준 광학적 셀을 사용하고 반사분광분석기법을 채용한 광학적 적정장치를 제작하여 적정분석의 과정동안 적정액의 색만이 변하는 산-염기적정, 산화-환원적정, 그리고 EDTA 적정분석과 적정이 진행되는 동안 적정액에서 고체입자가 형성되는 침전적정에 의 적용 가능성을 시험해 보았다.

실 험

광학적 반자동적정장치의 제작. Fig. 1(a)는 이 연구에서 제작한 광학적 반자동적정장치의 계통도를 보여 주고 있다. 이 장치에서는 미세 눈금이 0.02 mL인 5 mL 뷰렛(A)을 사용하였고, 뷰렛에 담긴 적가액을 적정액에 정량적으로 가해주기 위해서 peristaltic pump(B, Gilson Minipuls3, Model M312, Gilson, France)를 사용하였다. 적가액이 주입되는 속도는 pump의 속도조절기능과 적절한 크기의 pump tubing을 사용하여 조정하였고, 적가액의 미세주입을 위해 pump tubing과 연결된 테플론관(PTFE tubing)(C)의 끝 부분에 주사바늘(hypodermic needle)(D, 29 gauge)을 연결하였다(주사바늘을 통해 주입되는 적가액의 부피는 약 0.01 mL). Peristaltic pump는 전자조절회로기판(electronic control circuit board)(E)에 설치된 relay switch(F)와 연결되어 있고, relay switch의 작동mode에 따라 pump의 작동이 시작되거나 정지 되도록 하였다. 적가액을 담은 용기인 표준 광학적 셀(G, polystyrene disposable standard cell, optical path length: 1 cm, total volume: 4.2 mL)은 자석 교반기(magnetic stirrer)(H)위에 고정된 셀 지지대(cell housing)(I)의 내부로 삽입되거나 인출되었다. 적정의 전과정동안 적가액과 적정액이 서로 원활하게 섞이도록 원통형 자석(J, teflon coated cell bar, diameter: 0.9 cm height: 4.07 cm, volume: 4.03 mL)을 셀에 넣어 사용하였다. 광원(radiation source)으로는 3개의 고휘도 발광다이오드(high luminescence blue light emitting diode: LED)(K)

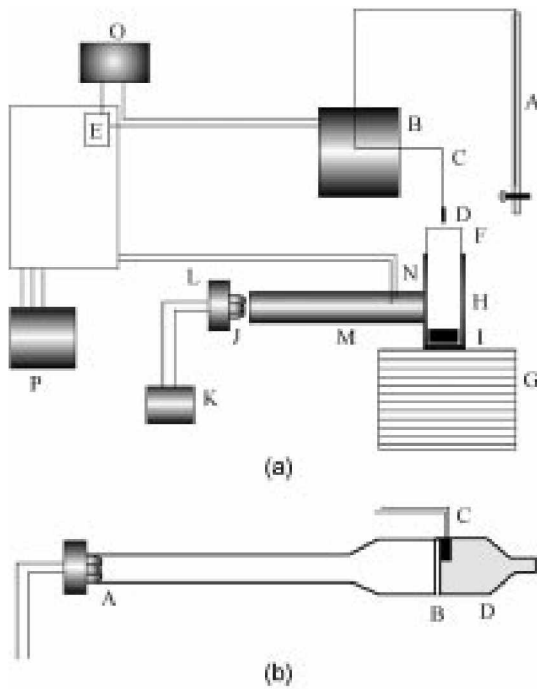


Fig. 1. Schematic Diagram of an Optical Semi-Automatic Titrator. (a) A: buret, B: peristaltic pump, C: teflon tube, D: needle, E: relay, F: standard optical cell, G: magnetic stirrer, H: cell housing, cell bar, J: light emitting diode(LED), K: power supply for the LED, L: circuit board for LED, M: light guiding tube, N: photodiode, O: power supply for the peristaltic pump, P: power supply for the control circuit board. (b) A: LED, B: window, C: photodiode, D: black rubber light guiding tube.

들을 전원(L)이 연결된 회로기판주각(circuit board)(M)에 서로 인접한 정삼각형의 형태로 설치하였다. 회로기판에 설치한 LED들은 필요한 경우 원하는 파장(색)의

빛을 내는 다른 LED들로 쉽게 교체할 수 있도록 만들었다. 회로기판에 설치된 LED들은 검은 색의 폴라스틱 광 유도관(light guiding tube)(N, 좁은 쪽 내경: ~1.1 cm, 넓은 쪽 내경: ~1.4 cm 외경: ~1.8 cm, 길이: ~12 cm)의 좁은 부분의 안쪽으로 삽입하여 LED들로부터 방출된 빛을 관의 넓은 부분으로 유도하였다. Fig. 1(b)는 광원과 광 검출기가 설치된 광 유도관의 자세한 모습을 보여준다. LED(A)들은 관의 좁은 부분의 내부에 삽입된다. 관의 넓은 부분의 끝에는 동일한 지름의 원형 유리창(window)(B)을 설치한 후, 유리창의 바깥 쪽 표면 위에 광 검출기(radiation detector)인 실리콘 광 다이오드(silicone photodiode)(C, HPI-2C Kodenshi, Japan)를 부착하였다. 여기서 광 다이오드의 뒷부분이 유리창의 표면에 부착되게 하여 광 다이오드의 감광면이 LED들로부터 방출된 빛에 직접적으로 노출되지 않도록 하였다. 광 다이오드가 고정된 유리창에는 유리창 전체를 덮을 수 있는 크기의 검은 색 고무관(좁은 쪽 내경: ~0.5 cm, 넓은 쪽 외경: ~1.8 cm, 길이: ~3 cm)을 연결하였다. 검은 색 고무관을 부착한 이유는 다음과 같다. 첫째, 고무관의 좁은 부분에 의해 광 유도관과 광 다이오드가 설치된 유리창을 통과하여 셀의 표면에 도달하게 되는 빛살이 적절한 크기(지름이 ~0.5 cm)와 모양(원형)을 가지게 된다. 둘째, LED들로부터 방출되는 빛살이 유리창과 고무관을 통과한 후 외부로 방출되는 과정에서 고무관의 내벽에 의해 반사되어 그 반사광은 유리창에 부착된 광 다이오드의 감광면에 도달하여 광 다이오드의 바탕신호(blank signal)를 높게 된다. 따라서 이와 같은 반사광의 세기를 최소화하기 위해 검은 색 고무관을 사용하였다.

광학적 반자동적정장치의 작동방식. Fig. 2는 적가액

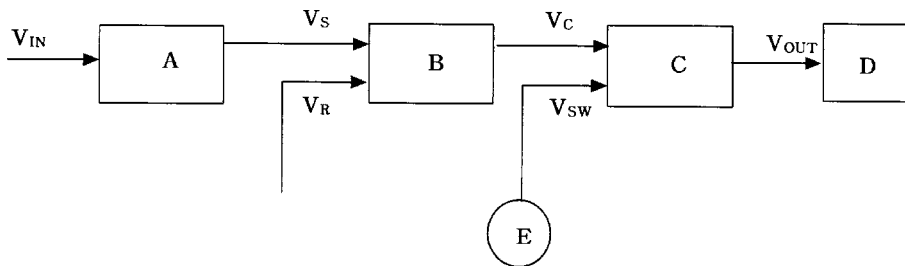


Fig. 2. Schematic Diagram of the Electronic Control Circuit V_M : voltage output from the photodiode, A: operational amplifier IC(741) V_C : voltage output from the op-amp IC, B: voltage comparator IC(741), V_R : the reference voltage, V_C : voltage output from the comparator IC, C: flip-flop IC (4013)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

의 주입을 위해 사용한 peristaltic pump의 'ON/OFF' 작동을 위한 전자조절회로의 계통도이다. 여기서 모든 집적회로(integrated circuit, IC)의 작동을 위해서는 12 V DC regulated dual power supply를 사용하였다. 전자조절회로에 의해 peristaltic pump의 'ON/OFF' 작동을 조절하여 buret에 담긴 용액을 적정액에 적가하거나 차단하는 작업, 즉 광학적 반자동적정장치의 작동방식은 다음과 같이 적정분석의 유형에 따라 달라진다.

Case I. 적정이 종말점에 도달하면서 광검출기에 입사되는 반사광의 세기가 급격하게 감소하는 적정유형. 광검출기에 도달한 반사광에 의해 발생하는 신호(전압, V_R)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 설정된 기준전압(V_R)의 크기와 비교된다. 다시 말해 기준전압(V_R)은 예비적정을 통해 임의로 설정하며, 종말점에 도달하기 전에는 기준전압이 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 출력전압보다 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(D)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 peristaltic pump가 작동되어('ON상태') 용액이 적가되기 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 순

간 peristaltic pump도 정지되면서('OFF상태') 용액의 적가는 차단된다.

Case II. 적정이 종말점에 도달하면서 광검출기에 입사되는 반사광의 세기가 급격하게 증가하는 적정유형. 앞의 경우와는 달리 voltage comparator IC로 입력되는 신호들(V_S 와 V_R)의 입력위치를 맞추어 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)가 'LOW상태'로 flip-flop IC(C)에 입력되어 push-button switch(D)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 작동('ON상태')하고 peristaltic pump가 작동('ON상태')하여 용액의 적가가 시작된다. 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') peristaltic pump가 정지('OFF상태')되어 용액의 적가는 정지된다.

결과 및 고찰

산염기적정. 지시약으로 페놀프탈레인(phenolphthalein)이 가해진 HCl용액에 NaOH용액을 적가하는 산-염기 적정을 사용하였다. 이러한 적정에서는 통념상 적정액이 무색에서 분홍색으로 변하기 시작하면서 적정액 전체가 약 30초간 분홍색을 유지하는 지점을 종말점으로 받아들이고 있으므로 광학적 적정장치의 광원으로는 초록색 고휘도 LED를 사용하였다. 즉, 이 적정에서는 당량점 이전의 경우 적정액이 무색 투명한 상태를 유지하여 광검출기에 도달하는 반사광은 그 양이 많지만 당량점을 지나면서 적정액이 분홍색으로 변하면서 반사광의 세기는 급격하게 감소하게 된다. 따라서 이러한 산-염기적정의 경우 앞에서 언급한 두 가지 적정유형들 중 case I에 해당한다. Table 1은 0.0200 M HCl 표준용

Table 1. The end points obtained from the multiple titrations of the acid-base titration and the redox titration using the optical semi-automatic titrator utilizing the technique of the reflectance spectrometry with the use of a standard optical cell for the titrand

End points	Acid-base titration ^(a)		Redox titration ^(b)
	main	0.46±0.01 mL	0.44±0.01 mL
	blank	0.02±0.01 mL	N/A

(a) 2.00 mL of 0.0200 M HCl vs. 0.10 M NaOH

(b) 2.00 mL of 0.0200 M $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vs. 0.10 M KMnO_4

액 2.00 ml에 지시약(0.050g의 phenolphthalein을 50 ml의 ethanol에 녹인 후 물로 희석하여 100 ml로 만든 용액)을 각 적정마다 1방울(0.06 ml)씩 가한 후 0.10 M NaOH용액을 적가액으로 사용하여 얻은 적정결과를 보여주고 있다. 이 표에 의하면 광 부과기리가 현격하게 짧아진(1 cm) 표준 광학적 셀을 사용하는 경우에도 반사분광분석기법을 채용한 광학적 적정장치는 산-염기 적정의 종말점을 성공적으로 감지해 낼 수 있음을 보여준다. 이 연구의 목적은 일반적으로 적정액을 담은 비이커와 같은 용기에 비해 광 부과기리가 현격히 짧은 표준 광학적 셀을 사용하는 경우 반사분광분석기법을 채용한 광학적 적정장치의 성능을 알아보는 것이었다. 또한, 이미 종전의 연구결과에 의하면 반사분광분석기법을 채용한 광학적 적정장치 자체의 성능은 확인된 바가 있다. 따라서 이 연구에서는 4가지 유형의 적정분석에서 수동적징과 현 적정장치에 의한 적정결과들의 비교작업은 수행하지 않았다.

산화-환원적정. 산성 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액에 KMnO_4 용액을 적가액으로 가하는 산화-환원적정을 사용하였다. 이 경우 KMnO_4 는 자체 지시약(self indicator)로 행동하며, 적정액은 종말점에 도달하기 전에는 무색을 나타내지만 종말점에 도달하면서 여분의 KMnO_4 에 의해 분홍색을 띠게 된다. 따라서 이 경우도 역시 case I과 같은 유형의 적정이므로 산-염기적정에서와 같은 방식으로 광학적 반자동적정장치를 작동시켜 사용하였다. 이러한 산화-환원적정의 경우 종말점을 전후하여 앞에서의 산-염기적정의 경우와 유사한 색변화를 나타내므로 표준 광학적 셀을 채용한 적정장치의 성공적인 적용이 가능할 것으로 예측할 수 있다. Table 1은 0.0200 M Fe^{2+} 표준용액 2.00 mL에 0.10 M H_2SO_4 용액 0.18 mL를 가하여 산성으로 만든 후, 0.10 M KMnO_4 용액을 적가

하여 얻은 적정결과들을 보여준다. 이 표에 따르면 산화-환원적정에서도 종말점의 판별이 성공적으로 이루어질 수 있음을 알 수 있다.

침전적정. 여기서는 NaCl 용액에 AgNO_3 용액을 적가하는 Mohr법 적정을 사용하였다. Mohr법 적정의 경우 적정과정동안 적정액에서 일어나는 변화는 다음과 같다. 적정액은 적정이 시작되기 전에는 인한 노란 색(지시약으로 사용한 CrO_4^{2-} 용액의 색)의 투명한 용액이다. 적정과정이 진행됨에 따라 적정액 전반에 걸쳐 흰색 구름형태의 AgCl 입자들이 형성되고 그 양은 점차 증가한다. 그러나 당량점을 지나면서 여분으로 가해진 Ag^+ 이온들이 지시약의 성분인 CrO_4^{2-} 이온과 반응하여 붉은 색 Ag_2CrO_4 침전을 형성하게 되고 적정액은 분홍색 입자구름이 형성되는데, 그 지점을 종말점으로 받아들인다. 이러한 침전적정의 경우 앞의 산-염기적정이나 산화-환원적정과 달리 적정이 진행되면서 광 검출기에 도달하는 반사광의 세기가 급격한 증가를 보이다가 당량점을 지나면서 다시 급격히 감소함을 예측할 수 있다. 종전의 연구에서는 그러한 경향성을 확인하였으며(Fig. 3(a)), 그러한 경향성에 근거하여 광학적 적정장치를 case I과 같은 방식으로 작동시켰다. 즉, 예비적정을 통하여 광 검출기로부터의 신호(V_s)가 기준전압에 비해 작아지는 지점($V_s:V_R$)에 해당하는 V_R (Fig. 3(a))에서 적시각형으로 표시된 영역내의 값)을 선택하였으며, 그 결과 침전적정의 종말점을 성공적으로 판별할 수 있었다. 그러나 이 연구에서는 반사분광분석기법에 근거한 광학적 적정장치에 비이커 대신 표준 광학적 셀을

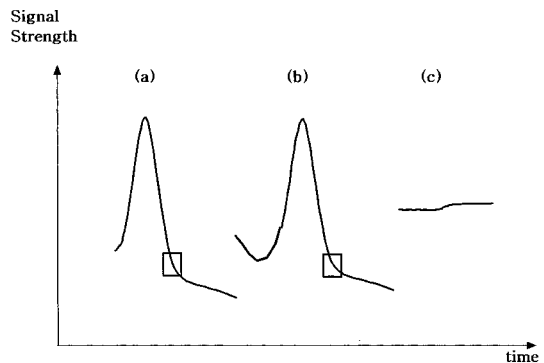


Fig. 3. Titration curves obtained by direct connection of the output signal of the photodiode to the recorder. (a): by the precipitation titration using beaker (b): by the precipitation titration using standard optical cell. (c): by the EDTA titration using beaker.

사용하는 경우 광학적 적정장치가 제대로 작동하지 않음을 발견하였으며, 그 이유는 광 검출기에서 발생하는 신호가 Fig. 3(b)와 같은 모습을 보이기 때문인 것으로 규명되었다. 표준 광학적 셀을 사용하는 경우 Fig. 3(a)와 같은 감응곡선 대신 Fig. 3(b)와 같은 곡선이 얻어지는 이유는 다음과 같다. 이 연구에서 제작한 광학적 적정장치에서는 짧은 광 투과거리(1 cm)를 가지는 표준 광학적 셀에 적정액을 담은 후 그 셀의 한쪽 면으로 광원으로부터의 빛살이 주사되도록 하였으며, 그로부터 발생하는 반사광을 측정하도록 되어있다. 종전의 적정장치에서는 적정액을 담은 용기로 50 mL 비이커를 사용하였으며, 그 경우 광 검출기에 도달한 반사광은 비이커의 표면과 적정액의 표면에서 발생한 것들로 이루어져 있었다. 따라서 Fig. 3(a)와 같은 감응곡선이 얻어질 수 있었고 그 결과 성공적인 적정이 진행될 수 있었다. 그러나 광 투과거리가 1 cm인 표준 광학적 셀의 경우 광 검출기에 도달하는 반사광에 기여하는 또 다른 성분이 발생하게 된다. 광원으로부터의 빛살이 처음 도달하는 셀의 첫 번째 면과 용액을 통과한 후 셀의 반대쪽 면을 통과하여 외부로 빠져나간다. 이 과정에서 셀의 두 번째 면에서도 반사가 발생하고 그 반사광 역시 광 검출기에 도달할 수 있게 되는데, 표준 광학적 셀과 같이 광 투과거리가 아주 짧은 경우에는 두 번째 면에서 발생하는 반사광은 무시하지 못할 정도의 세기를 나타낼 수 있게 된다. 그러므로 Ag⁺ 용액의 적가들 시작하기 전에는 앞의 세 가지 성분으로 이루어진 반사광으로 인하여 광 검출기에서는 일정한 크기의 전압이 측정된다. Ag⁺ 용액의 적가를 시작하면 적정액에서는 흰색의 AgCl 입자들이 형성되고 그 입자들에 의한 반사가 발생하기 때문에 광 검출기에 도달하는 반사광은 그 세기가 점차 증가하여야 한다. 그러나 실제로는 반사광의 세기가 감소하는데 그 이유는 전체 반사광에 기여하는 셀의 두 번째 면에 의한 영향이 점차 사라지기 때문이다. 다시 말해 적정의 초기단계에서는 흰색 AgCl 입자들의 형성에 기인하는 반사광의 세기 증가에 비해 셀의 두 번째 면에서 발생하는 반사광이 소멸됨에 기인하는 반사광의 세기 감소가 더 크게 나타나기 때문이다. 그러나 적정액에서 충분한 양의 AgCl 입자들이 형성되고 반사광에 대한 셀의 두 번째 면에 의한 기여가 완전히 소멸되면서부터는 반사광의 세기가 급격히 증가하게 된다. 이후 반사광의 세기 변화는 Fig. 3(b)와 같다. 반사광의 세기가 Fig. 3(b)와 같은 형태로 변하는 경

우 적정이 제대로 진행되기 훨씬 이전에 광 검출기의 전압(V_s)이 예비적정을 통하여 설정한 V_R값(Fig. 3(b)에서 직사각형으로 표시된 영역내의 값)보다 작아져 적정장치의 작동이 중단되는 것이다. 이와 같은 결론은 셀의 두 번째 면의 안쪽에 검은색 테이프를 부착하여 수행된 침전적정에서 현재의 광학적 적정장치가 제대로 작동하는 것으로 확인함으로써 그 타당성이 입증될 수 있었다. 그러나 셀의 한쪽 면의 안쪽에 검은색 테이프를 부착하는 것은 그리 바람직하지 못하다. 따라서 표준 광학적 셀을 그대로 사용하면서도 현재의 적정장치가 제대로 작동하기 위해서는 다른 방법을 선택해야 하며, 그것은 바로 광원으로부터의 빛살의 세기를 감소시키는 것이다. 그 이유는 빛살의 세기가 감소하는 경우 광 검출기에 도달하는 전체 반사광의 세기도 역시 감소하지만 셀의 두 번째 면에 의한 기여가 현저히 감소될 수 있기 때문이며, 광 검출기의 감응곡선의 모습이 Fig. 3(a)와 같은 형태로 접근하기 때문이다. 실제로 현재의 적정장치와 표준 광학적 셀을 그대로 사용하면서 광원인 LED의 밝기를 감소시킴으로써 침전적정의 종말점을 성공적으로 판별할 수 있었다. Table 2는 0.0200 M NaCl 용액(0.0200 M NaCl 용액 50 mL에 1 g의 NaHCO₃를 녹여준 용액) 2.00 mL와 K₂CrO₄ 지시약(K₂CrO₄ 5 g을 물에 녹여 100 mL 용액으로 제조) 한 방울(0.06 mL)을 가하여 만든 적정액 그리고 0.10 M AgNO₃ 용액을 적가액으로 사용한 침전적정에 현재의 적정장치를 사용하여 얻은 종말점을 보여주고 있다.

EDTA 적정. 이 적정에서는 NH₄⁺/NH₃ 완충용액을 사용하여 pH가 10 정도로 조절된 Mg²⁺ 용액에 EDTA 용액을 적가하였으며, 지시약으로는 calmagite 용액을 사용하였다. 종말점은 금속이온과 지시약사이의 착물(여기서는 Mg²⁺-EBT)이 나타내는 연한 붉은색이 지시약만의 연한 푸른색으로 변하는 지점이다. Fig. 3(c)는 이러한 EDTA 적정에서 초록색 LED를 광원으로 사용하

Table 2. The end points obtained from the multiple titrations of the precipitation titration and the EDTA titration using the optical semi-automatic titrator utilizing the technique of the reflectance spectrometry with the use of a standard optical cell for the titrand

	Precipitation titration ^(a)	EDTA titration ^(b)
End points	0.46 ± 0.02 mL	0.44 ± 0.01 mL

(a) 2.00 mL of 0.0200 M NaCl vs. 0.10 M AgNO₃

(b) 2.00 mL of 0.0200 M Mg(NO₃)₂·6H₂O vs. 0.10 M KMnO₄

는 경우 광 검출기로부터 발생하는 신호가 적정이 실행함에 따라 변화하는 모습을 보여준다. 이에 따르면 EDTA적정의 경우 산-염기적정, 산화-환원적정, 그리고 침전적정과는 달리 적정의 초기에 비해 종말점 이후 광 검출기에서 발생하는 신호가 더 커짐을 볼 수 있다. 이는 EDTA적정이 앞에서 언급한 case II와 같은 유형임을 의미한다. 따라서 초록색 LED를 광원으로 사용하는 광학적 반 자동적정장치는 case II와 같은 방식으로 작동시켜야 한다. 그러나 광원을 붉은색 LED로 바꾸어 준다면 광 검출기의 신호(V_s)가 Fig. 3(c)와는 정반대의 모습으로 변하게 될 것이므로 case I과 같은 방식으로 광학적 반 자동적정장치를 작동시킬 수가 있게 된다. 이 실험에서는 case II의 방식으로 광학적 반 자동적정장치를 작동시켰으며, 그 이유는 현재의 적정장치가 case II와 같은 작동방식으로도 사용될 수 있음을 보이기 위해서였다. 그런데 Fig. 3(c)를 보면 EDTA적정의 경우에는 앞의 다른 유형의 적정들과는 달리 종말점을 전후한 신호변화가 작고 서서히 나타남을 알 수 있다. 그 이유는 calmagite를 지시약으로 사용하는 일반적인 EDTA 적정에서 적정액은 연한 붉은색(정확하게는 연한 붉은 포도주 색)에서 보라색을 기친 후 연한 푸른색으로 변하기 때문이다. 따라서 EDTA적정에서는 적정을 수행하는 동안 외부로부터의 빛을 최대한 차단해 줌으로써 광 검출기에 도달하는 빛들 중 반사광에 의한 기여도를 증가시켜줄 필요가 있다. 따라서 종전의 연구에서는 EDTA적정에서는 외부 빛 차단용 덮개를 설치한 후 적정을 수행하였다. 그러나 이 연구에서는 앞의 침전적정에서와 같이 LED의 밝기를 감소시켜줌으로써 외부 빛 차단용 덮개를 사용하는 효과를 얻을 수 있음을 발견하였다. 이는 반사분광분석법에 관한 초기의 연구결과에 근거한 것으로 반사광의 세기변화가 미세한 경우 반사광의 바탕 값을 감소시킴으로써 그 세기변화를 확대시킬 수 있기 때문이다(광 검출기에 도달하는 반사광은 셀의 표면에서 반사되어 돌아오는 빛과 용액의 표면에서 반사되어 돌아오는 빛으로 구성되며 광원의 밝기가 변하여도 그 구성비율은 그대로 유지된다. 그러나 광원의 밝기가 감소되는 경우에는 전체 반사광의 세기도 역시 감소하면서 용액의 표면에 의한 반사광 세기의 변화는 확대되어 나타날 수 있게 된다). 다음과 같은 예를 들어볼 수 있다. 광원이 밝은 경우 광 검출기에 도달하는 전체 반사광의 세기가 100이다. 이 중 주어진 용액의 표면에서 발생하는 반사광의 세기가 90이고 용

액의 색변화에 의해 반사광의 세기가 1만큼 증가하여 91로 변한다면, 용액의 표면에서 발생하는 반사광의 상대적인 세기변화는 $(91-90)/100=0.01$ 이 된다. 만일 광원의 밝기가 60% 감소한다면 전체 반사광의 세기도 60으로 감소한다. 이 경우 초기용액의 표면에 의한 반사광의 세기는 54가 되고 용액의 변화에 의해 반사광의 세기가 1만큼 증가하여 55로 변한다면, 용액의 표면에서 발생하는 반사광의 상대적인 세기변화는 $(55-54)/60=0.02$ 가 되어 광원의 밝기가 밝은 경우에 비해 반사광의 상대적인 변화 폭이 약 2배 정도로 확대될 수 있는 것이다. Table 2는 0.0200 M $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 용액 2.00 ml에 0.12 ml의 NH_3 완충용액(pH=10)을 가하고 0.010 ml의 calmagite용액(calmagite 0.5 g을 에탄올에 녹여 100 ml 용액을 제조)을 첨가한 적정액에 0.10 M EDTA용액을 적가하여 얻어진 종말점을 보여주고 있다.

결 론

반사분광분석기법과 표준 광학적 셀을 채용한 광학적 반 자동적정장치를 제작하여 산-염기적정, 산화-환원적정, 침전적정, 그리고 착화적정과 같은 네 가지 대표적 유형의 적정분석에서 장치의 효용성을 알아보았다. 반사분광분석기법을 채용한 광학적 반 자동적정장치는 적정액을 담은 용기로 광 투과거리가 현저히 짧은 표준 광학적 셀을 사용하는 경우에도 적정액의 색이 변하는 산-염기적정과 산화-환원적정 그리고 EDTA적정의 종말점들 뿐 아니라 적정이 진행되는 동안 적정액에서 고체입자들이 형성되는 침전적정의 종말점 역시 성공적으로 판별할 수 있었고, 모든 유형의 적정분석에서 높은 재현성을 보여주었다. 또한, 표준 광학적 셀을 사용함으로써 주어진 적정분석에서 사용하는 모든 용액들(적정액, 적가액 그리고 지시약)의 양을 현격히 줄일 수 있다는 사실과 더불어 적정장치의 전체 규모가 크게 줄어 들 수 있어 장치의 소형화에 기여할 수 있다는 사실도 확인할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Strobel, Howard, A.; Heineman, William R., Chemical Instrumentation: A systematic Approach, the 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc., Canada, 1989; p 1037-1040, 1154-1162, 1169-11791.
2. Rocha, F. R. P.; Boaventura, F. A., A Low-Cost Device

- for Automatic Photometric Titrations. *J. Chem. Educ.*, **2000**, *77*, 258.
3. Fulton, R.; Ross, M.; Schroeder, K., Spectrometric Titration of A Mixture of Calcium and Magnesium. *J. Chem. Educ.*, **1986**, *63*, 721.
 4. Olsen, F. D.; Foreback, C., Automated Spectrophotometric Titrations. *J. Chem. Educ.*, **1972**, *49*, 206.
 5. 황 훈: 정동승, 반사분광분석장치에 관한 연구, 대한화학회지, **2000**, *44*(4), 316.
 6. 황 훈: 이경수, 정세희, 복합분광분석장치를 사용한 반사분광분석과 흡수분광분석의 비교, 대한화학회지, **2001**, *45*(1), 45.
 7. 황 훈, 반사분광분석기법을 채용한 광학적 반자동적정 장치의 제작과 응용, 대한화학회지, **2001**, *45*(6), 513.
-