

수값미분법에 의한 포텐쇼메터적정법의 정확도개선

최성준, 박련희, 리주철

생산과 건설의 모든 공정에서 질적지표에 따르는 과학기술적요구를 엄격히 지키자면 질적지표를 판단할수 있는 분석방법을 옳바로 세우는것이 중요한 문제로 제기된다.

일반적으로 포텐쇼메터적정법에서 화학량론점을 찾는 방법은 린접한 측정값들사이의 차에 기초한다.[1] 그러나 이 방법은 측정시간간격이 매우 작은 측정값에서는 오차가 크지 않지만 측정시간간격이 넓은 측정값에 대해서는 큰 오차를 동반한다.[2, 3]

우리는 다항식근사에 기초하여 최소두제곱법으로 측정값의 미분값을 계산하는 방법[4]을 적용하여 적정결과의 정확도를 높였다.

1. 이론적기초

먼저 $n=2m+1$ 개의 등거리측정점 $x_i(i=\overline{-m, m})$ 가 있다고 하자. 여기서 등거리측정점은 매 변수가 $x_{i+1}-x_i=x_i-x_{i-1}=h$ (거리의 크기)인 성질을 가진다는것을 의미한다. 식을 간단히 표현하기 위하여 x_i 를 i 로 표시한다. 즉 $x_i=i=-m, -m+1, \dots, m-1, m$ 이다.

n 개의 등거리측정값 y_i 가 다음과 같은 k 차다항식으로 표시된다고 하자.

$$y_i = a_0 + a_1 i + a_2 i^2 + \dots + a_k i^k = \sum_{j=0}^k a_j i^j \quad (1)$$

n 개의 측정점들에 대하여 적용하면 다음과 같다.

$$\begin{pmatrix} y_{-m} \\ y_{-m+1} \\ \vdots \\ y_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -m & \dots & (-m)^k \\ 1 & -m+1 & \dots & (-m+1)^k \\ \vdots & \vdots & \ddots & \dots \\ 1 & m & \dots & m^k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_k \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{-m} \\ \varepsilon_{-m+1} \\ \vdots \\ \varepsilon_m \end{pmatrix} \quad (2)$$

이 식을 행렬식으로 표시하면 다음과 같다.

$$Y_{(2m+1) \times 1} = X_{(2m+1) \times (k+1)} \cdot A_{(k+1) \times 1} + E_{(2m+1) \times 1} \quad (3)$$

식 (1)을 리용하여 $i=0$ 에 대하여 응답신호의 p 계도함수를 구할수 있다.

$$\left. \frac{d^p y_i}{di^p} \right|_{i=0} = p! \times a_p \quad (4)$$

즉 미분값은 다항식의 결수로 되는데 이것을 미분결수라고 하며 식 (3)으로부터 최소두제곱법으로 다음과 같이 계산할수 있다.

$$A = (X^T X)^{-1} X^T Y = DY \quad (5)$$

$$D = (X^T X)^{-1} X^T \quad (6)$$

행렬 D 는 X 와만 관계되므로 창문크기와 차수만 결정되면 유일하게 계산할수 있다. 행렬 D 가 계산되면 식 (5)로부터 A 와 원시자료점사이관계를 얻을수 있다.

2. 실험 방법

기구로는 수자식다중측정기(《TR-1667/A》)와 자석교반기를, 지시전극으로 은전극을, 비교전극으로 포화감홍전극을, 시약으로는 분석순의 AgNO_3 , NaCl , KI 를 리용하였다.

비커(250mL)에 0.100 0mol/L NaCl 표준용액 5.00mL와 0.100 0mol/L KI 표준용액 5.00mL를 넣고 증류수를 30mL정도 넣은 다음 자석교반기로 교반한다. 뷰레트에 0.100 0mol/L AgNO_3 적정용액을 넣고 적정대에 설치한다. 수자식다중측정기와 전극들을 리용하여 회로를 구성하고 지시전극을 용액속에 잠근 다음 적정을 시작한다. 동시에 측정장치의 전원을 넣고 포텐살차를 기록한다. 이때 전지식은 다음과 같다.



포텐살차의 변화를 0.1mL단위로 기록하고 적정용액의 소비체적에 따르는 포텐살차의 변화를 기록하였다.(그림 1)

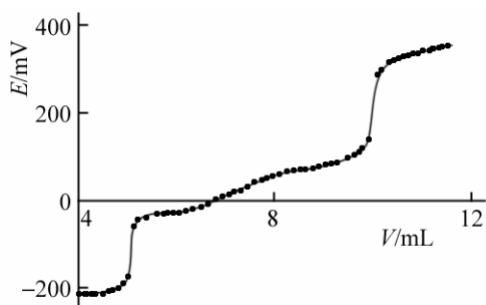


그림 1. 적정용액체적에 따르는 포텐살차변화

3. 실험결과 및 해석

먼저 창문크기에 따르는 미분결수를 계산하였다. 창문크기가 5개 자료점인 경우 미분결수는 다음과 같다.

$$\left. \frac{dy_i}{di} \right|_{i=0} = \frac{1}{10} (2 \times y_2 + y_1 - y_{-1} - 2 \times y_{-2}), \quad \left. \frac{d^2 y_i}{di^2} \right|_{i=0} = \frac{1}{14} (2 \times y_2 - y_1 - 2 \times y_0 - y_{-1} + 2 y_{-2})$$

측정한 자료에 대하여 종전의 제차미분법과 창문의 크기가 5, 7개 점인 경우의 1차미분값을 계산하였다.(그림 2)

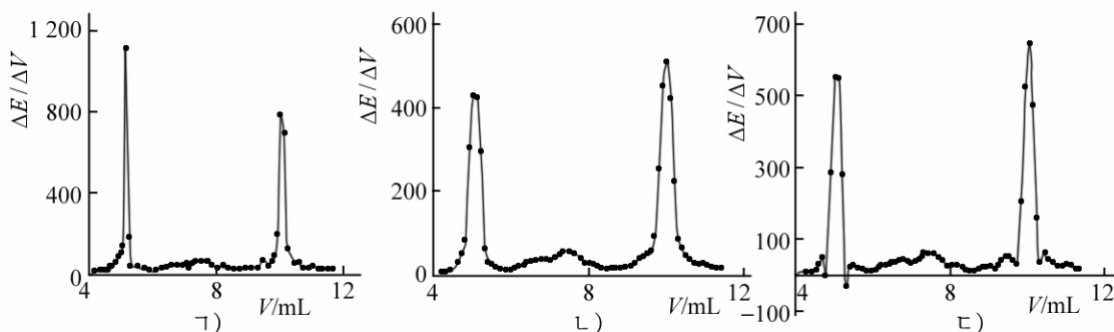


그림 2. 적정값에 대한 1차미분곡선
 ㄱ) 제차미분, ㄴ) 수값미분(5개 점), ㄷ) 수값미분(7개 점)

그림 2에서 보는바와 같이 계차미분곡선은 수값미분곡선보다 예리한 모양을 가진다. 그것은 계차미분법에서는 린접한 1개의 측정점만을 고려하기때문이다. 그러나 수값미분법에서는 창문크기에 따라 린접한 여러개의 측정점들의 영향을 동시에 고려하는것으로 하여 미분봉우리의 폭이 넓어진다.

한편 수값미분곡선에서는 창문크기가 5개 점인 경우와 7개 점인 경우 곡선들이 류사한 모양을 가진다. 따라서 창문크기가 5개 점인 경우만을 보기로 한다.

수값미분인 경우와 계차미분인 경우의 2차미분곡선은 그림 3과 같다.

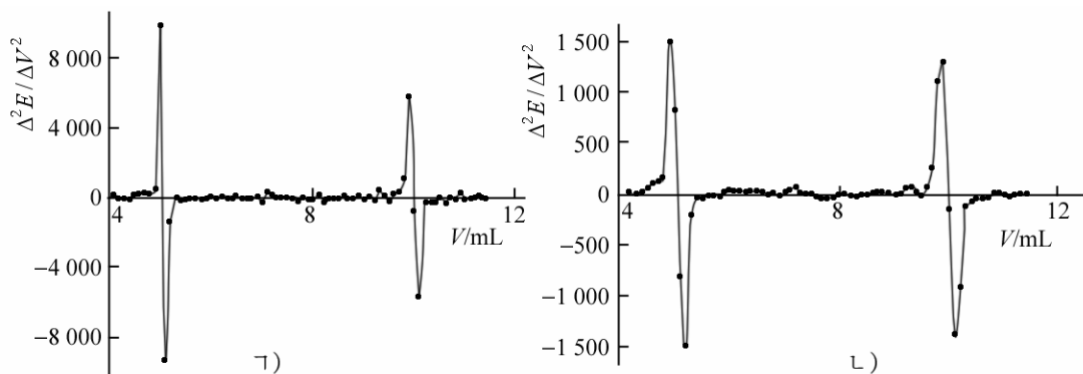


그림 3. 적정값에 대한 2차미분곡선

ㄱ) 계차미분, ㄴ) 수값미분

측정점의 간격을 변화시키면서 화학량론점의 오차변화를 검토한 결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 측정점의 간격이 넓어짐에 따라 계차미분법을 리용하는 경우 화학량론점의 오차가 비약적으로 커지는데 측정점의 간격이 0.5mL일 때 그 오차가 1mL이상으로 커져 화학량론점을 판단할수 없게 된다는것을 알수 있다.

한편 수값미분법을 리용하는 경우 측정점의 간격이 0.5mL일 때에도 오차가 0.2mL정도로서 측정점의 간격이 넓어져도 화학량론점에 대한 오차가 크지 않다.

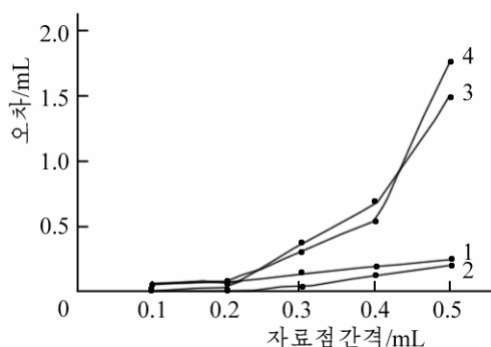


그림 4. 측정점의 간격에 따르는 오차변화

1-수값미분법(KI), 2-수값미분법(NaCl),
3-계차미분법(KI), 4-계차미분법(NaCl)

맺 는 말

NaCl과 KI표준용액에 대하여 AgNO_3 으로 적정할 때 오차변화를 검토한 결과 수값미분법에서는 0.1~0.5mL의 측정점간격에서 화학량론점에 대한 판정오차가 0.2mL이하이며 계차미분법에서는 1mL이상이다.

실험결과로부터 수값미분법을 적용하는 경우 오차가 종전의 방법보다 매우 작아지며 실용적으로 적용할수 있다는것을 알수 있다.

참 고 문 헌

- [1] L. Luciano et al.; Anal. Chim. Acta, **570**, 283, 2006.
- [2] S. Yun et al.; Talanta, **130**, 259, 2014.
- [3] U. Bartosz; Anal. Chim. Acta, **647**, 54, 2009.
- [4] A. Savitzky et al.; Anal. Chem., **36**, 1627, 1964.

주체105(2016)년 5월 5일 원고접수

**Accuracy Improvement of Potentiometric Titration
by Numerical Differential Method**

Choe Song Jup, Pak Ryon Hui and Ri Ju Chil

As the result of examining the error changes, when a mixture solution of sodium chloride and potassium iodide was titrated by AgNO_3 solution, the error changes from the judgment of stoichiometric point in the range of 0.1~0.5mL of measuring points were below 0.25mL in numerical differential method and up to 1.0mL in the finite differential method in the same range. From the evaluating results we can know that the error in the case of the numerical differential method becomes much lower than that of the classic method.

Key words: numerical differential, potentiometric titration