

DBDPE-Sb₂O₃ 중 Sb를 분석하기 위한 가압 산분해 전처리 연구

최종금 · 박제안 · 박경수 · 김선태* · 김영삼*
한국과학기술연구원 특성분석센터
*고려대학교 화학과
(2000. 9. 25 접수)

A Study on the Acid Digestion Bomb Pretreatment Method of Fire Retardant Chemicals (DBDPE-Sb₂O₃) for the Determination of Antimony

Jong-Keum Choi, Je-An Park, Kyung-Su Park, Sun-Tae Kim* and Young-Sang Kim*
Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
*Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea
(Received September 25, 2000)

요 약: 상용되는 난연제인 DBDPE-Sb₂O₃ 중 안티몬을 신속 정확하게 분석하기 위하여 가압 산 분해 방법을 이용하여 전처리하였다. DBDPE-Sb₂O₃ 시료를 가압 산 분해장치 내에서 H₂SO₄:HCl (1:2) 혼합산을 가하여 220°C에서 2시간 동안 분해시킨 후 AAS를 이용하여 Sb를 정량하였다. 그 결과 99.6-99.8%의 회수율과 0.94-1.07%의 변동계수값을 얻었다. 이 전처리 방법을 실제시료에 적용하여 40.3과 36.3%의 Sb 함량을 구할 수 있었다.

Abstract: The acid digestion bomb pretreatment method for the determination of antimony in a commercial fire retardant material sample (DBDPE-Sb₂O₃) was studied. DBDPE-Sb₂O₃ sample was digested with H₂SO₄:HCl (1:2) mixture in digestion bomb at 220°C for 2 hrs, and antimony was determined by atomic absorption spectrophotometry. Recovery of 99.6-99.8% and C.V. of 0.94-1.07% for Sb was obtained for spiked real samples. In the present method, the analytical results obtained for antimony were 40.3 and 36.3% (w/w), respectively.

Key words: pretreatment of fire retardant, antimony in fire retardant, detn. of antimony, Sb in DBDPE-SB₂O₃

1. 서 론

플라스틱, 고무, 섬유, 종이 등과 같은 고분자 재료

의 수요는 가전제품, 자동차, 전자 기기, 건축 등 광범위한 분야에서 사용이 증가하고 있지만 화재 발생시 인적, 물적 손실이 막대하므로 이들 재료의 화재에 대한 규제가 점차 엄격해지고 있고, 고분자 재료의 난연 규제 또한 중요성을 더해가고 있다.

난연제는 구성성분에 의해 유기계와 무기계로 크게 나뉘어지며 또한 유기계는 인계, 할로젠계으로 분류되

* Corresponding author
Phone : +82-(0)2-958-5952 Fax : +82-(0)2-958-5969
E-mail : kst0779@kist.re.kr

고, 무기계는 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘 등의 금속수산화물계와 안티몬계 및 기타 금속화합물계로 나눌 수 있다. 그리고 사용법에 따라 첨가형과 반응형으로 분류되는데 첨가형은 물리적으로 고분자에 첨가해서 난연성을 증가시키는 것이고 반응형은 고분자 제조 시 첨가해서 고분자와 화학반응을 시켜 난연성을 향상시킨다. 유기계와 무기계 난연제는 첨가형에 속하게 된다!

주로 사용되는 할로겐계 난연제는 화재 발생시 발암성 물질이 생성될 우려가 있으므로 이의 사용량을 감소시키기 위해 안티몬계 난연제 등을 혼합하여 사용하고 있는데, 이때 Sb의 상승효과로 인해 난연성 그 자체에는 영향이 없고, 가격도 저렴하며 발암성 물질의 발생을 감소시킬 수 있다고 보고된 바 있다.² 그리고 이러한 안티몬계 난연제 중 Sb의 함량에 따라 난연제의 물리화학적 성질이 달라지므로 안티몬의 함량을 정확하게 신속하게 분석하는 것은 중요하다.

화재 발생시 화재가 확산되는 것을 방지하기 위해서 각종 생활용품이나 플라스틱 재료 등에 첨가되는 난연제의 함량 분석은 재료의 물성을 파악하기 위해 반드시 필요하다. 일반적으로 시료 중 분석 대상 성분을 정량분석하기 위해 전처리 단계로서 시료의 분해가 필요하다. 본 연구에서는 난연제로서 주로 상용되어지고 있는 decabromodiphenyl ether (DBDPE)-Sb₂O₃ 중에서 Sb의 함량을 분석하고자 하는데, DBDPE-Sb₂O₃를 포함한 대부분의 난연제들은 물리적 특성이 우수한 것만큼 화학적으로도 대단히 안정하여 분해하기가 매우 어렵다. A. Golloch 등³이 spark spectroscopy를 이용하여 chlorine-free polymer 난연제 중에 함유된 Zn, Mg, Cl, Br, P, Sb, Al 등을 분석하여 검출한계는 약 0.1% (w/w) 정도라고 보고한 바를 제외하곤 난연제 분석에 관한 보고가 거의 없다. 일반적으로 open system에서 시료를 전처리하게 되면 다량의 산을 사용하게 되고, 전처리 시간이 오래 걸리기 때문에 시약과 대기로부터의 오염물질을 배제할 수 없다. 그러나 closed system에서 전처리를 하게 되면 소량의 산을 사용하기 때문에 오염원을 줄이고, 고압이 걸리기 때문에 분해시간을 단축시키고 분해효율을 증가시킬 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 closed system 방법 중에서 acid digestion bomb를 선택하여 시료를 분해시키기 위한 최적 조건을 확립하고, 실제시료에 적용하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 시료

본 실험에서 시료의 전처리를 위해 사용한 모든 산은 동우화인켄의 전자급 시약이며, 물은 1차 증류 후 이온교환수지를 통과시킨 탈이온수이다.

1,000 mg/L Sb 저장용액은 Johnson Matthey사의 Sb₂O₃ powder를 HCl에 용해한 후 증류수로 채워서 조제하였고, 이를 필요시마다 묽혀 표준용액으로 사용하였다. 시료는 당 센터에 의뢰된 DBDPE-Sb₂O₃를 선정하여 실험하였다. DBDPE의 구조는 Fig. 1과 같다.

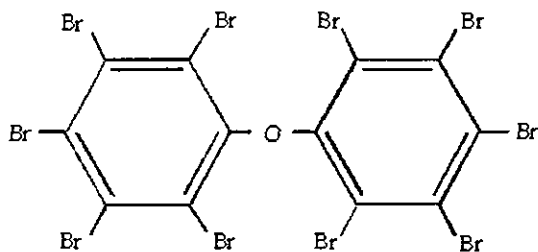


Fig. 1. The structure of decabromodiphenyl ether (DBDPE).

2.2. 기기 및 장치

DBDPE-Sb₂O₃의 전처리한 시료용액 중 함유된 Sb를 정량하기 위해 사용한 분석기기는 Varian사제 SpectrAA-800모델 원자 흡수 분광기(AAS)이다.

시료를 전처리하기 위해 Parr제 4746모델의 acid digestion bomb를 사용하였는데, 구조는 Fig. 2와 같다. 275°C 온도와 5,000 psig의 압력까지 견딜 수 있도록 제작된 steel bomb내 teflon 용기의 부피는 23 mL로서, 허용되는 시료의 양은 1g, 산류의 양은 질산일 경우 2.5-3 mL이나, 본 실험에서는 혼합산 5 mL를 사용하였다.

그리고 bomb의 가열에 사용한 전기 oven은 Fisher사의 ISO temp oven 400 series이다.

2.3. 시료의 전처리

DBDPE-Sb₂O₃ 시료 0.1 g을 4개 취해서 bomb내의 teflon 용기에 각각 넣고 H₂SO₄와 HCl을 3:1, 2:1, 1:1, 1:1의 비율로 5 mL씩 각각 넣고, 10-220°C에서 각각 30 분에서 14시간 동안 분해 시켰다. 그리고 시료

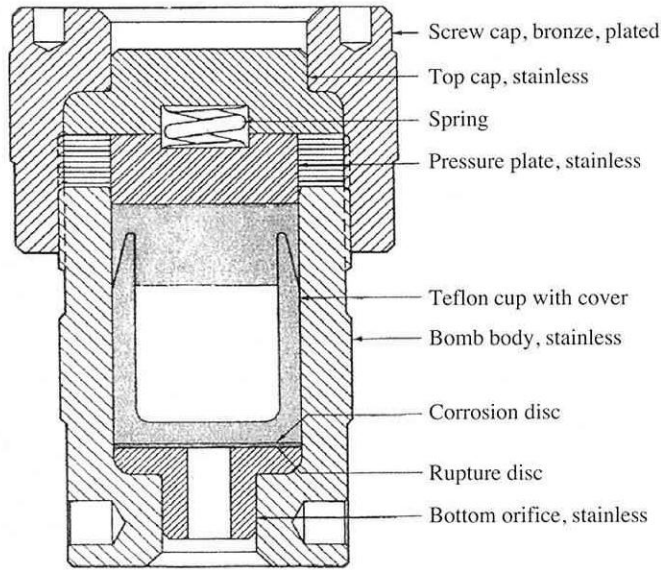


Fig. 2. The schematic diagram of acid digestion bomb assembly.

Table 1. Operating condition of Atomic Absorption Spectrophotometer

Descriptions	Conditions
Wavelength	217.6 nm
Slit width	0.2 nm
Fuel	acetylene
Oxidant	air
Flame stoichiometry	oxidizing

Table 2. The effect of the acid ratio on the recovery of Sb

HNO ₃ :H ₂ SO ₄ ratio	Recovery of Sb (%)	H ₂ SO ₄ :HCl ratio	Recovery of Sb (%)
3:1	11.55	3:1	66.26
2:1	13.07	2:1	81.64
1:1	40.19	1:1	92.12
1:2	78.14	1:2	99.99
1:3	98.99		

0.1 g을 5개 취해서 용기에 각각 넣고 HNO₃와 H₂SO₄를 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3의 비율로 5 mL씩 각각 넣은 후, 14시간, 16시간 및 36시간 동안 분해시켰다.

분해된 시료용액을 유리 비이커에 옮겨 넣고, Sb에 대한 용해도가 좋은 것으로 알려진 HCl 10 mL를 가하고 끓을 때까지 가열한 후에 증류수를 넣고 끓여서 식힌다. 이 용액을 정량분석용 여과지(5B)를 이용하여 여과하여 100 mL volumetric flask에 채워서 최적 조건(Table 1)의 AAS로 흡광도를 측정하여 Sb의 검출량을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

분석하고자 하는 성분을 AAS로 정량하기 위해서는 시료가 완전히 분해되어야만 한다. 본 실험에서 사

용한 시료인 DBDPE-Sb₂O₃ 혼합물은 대기압 하에서 산 분해 시 50 mL 이상의 많은 H₂SO₄를 사용하여 오랜 시간(8 hrs) 동안 heater에서 처리하여야만 분해가 가능하다. 그렇게 시료를 전처리 한다면 외부로부터의 오염과 시료의 손실이 일어날 수 있는 여지가 있다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 오염과 손실을 최소한으로 줄이고, 소요되는 강산과 시간을 줄일 수 있는 가압 산 분해방법을 이용하여 DBDPE-Sb₂O₃를 분해시킬 수 있는 최적조건을 확립하고 실제시료를 분해하여 분석하고자 하였다.

분해 최적 조건을 찾기 위해 강산의 비율, 온도 및 가열시간에 따른 분해율을 측정해 보았다. DBDPE-Sb₂O₃를 분해시킬 수 있는 적절한 산을 선택하기 위하여, Sb의 함량이 40%로 제작된 난연제를 산의 종류나 비율을 변화시켜서 전처리하여 회수율을 구한 결

과 Table 2에서 보는 바와 같이 산의 비율이 H₂SO₄: HCl(1:2)일 때와 HNO₃:H₂SO₄(1:3)일 경우에 모두

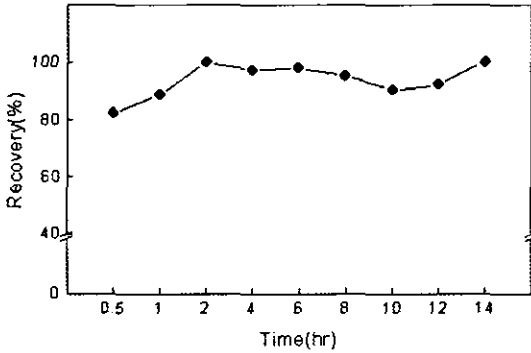


Fig. 3. The effect of the decomposition time on the recovery of antimony. * H₂SO₄: HCl = 1:2

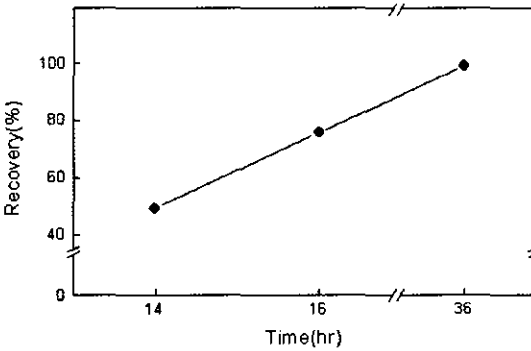


Fig. 4. The effect of the decomposition time on the recovery of antimony. * HNO₃: H₂SO₄ = 1:3

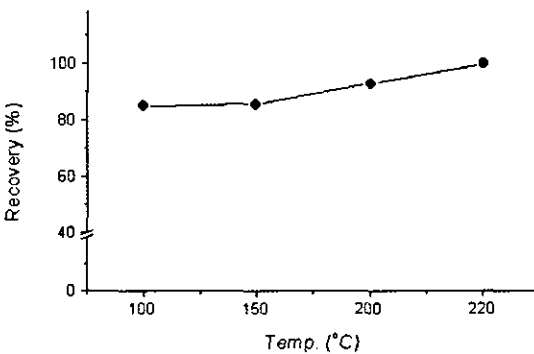
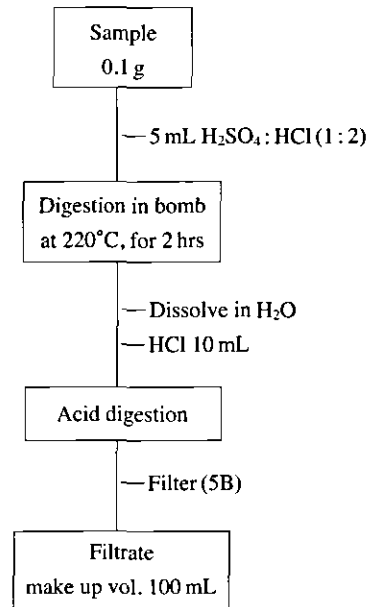


Fig. 5. The effect of the decomposition temperature on the recovery of Sb. *H₂SO₄: HCl = 1:2 *Decomposition time = 2 hrs

98% 이상의 좋은 분해율을 보였다. 그러나 Fig. 3와 Fig. 4에서 보는 바와 같이 H₂SO₄:HCl을 사용할 경우, 2시간 정도의 분해시간으로도 90% 이상의 분해율을 보이고 2시간 이상 분해를 시키면 회수율이 작아지는 것은 teflon용기 내로 시료가 침투되는 것으로 추측된다. 이를 확인하기 위하여 teflon 분해용기에 약간의 HCl을 넣고 용출시켜 AAS로써 Sb를 정량한 결과 예상대로 가열 시간이 길었던 용기에서 더 많은 Sb가 용출되어 나옴을 확인할 수 있었다. 반면에 HNO₃:H₂SO₄를 사용할 경우 30시간 이상 분해를 시켜야만 90% 이상의 분해율을 얻을 수 있었다. 그러므로 DBDPE-Sb₂O₃의 최적 전처리를 위하여 H₂SO₄:HCl(1:2)의 산의 조성비와 2시간의 분해시간을 선택하였다. 그리고 가압 산 분해 장치를 가열하는 온도를 변화시켜가면서 DBDPE-Sb₂O₃의 분해율을 측정하기 위하여 시료량(0.1 g)과 산의 종류와 비율(H₂SO₄:HCl=1:2)을 고정시키고 온도를 변화시킨 결과 Fig. 5에서 보는 바와 같이 220°C 정도에서 거의 100%에 근접한 회수율을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 확립한 전처리 방법의 정확성 및 재현성을 확인하기 위하여 난연제 표준시료를 사용해야 하지만, 난연제 표준시료는 생산되지 않으므로 실제시



Scheme 1. The procedure for pretreatment of Sb in DBDPE-Sb₂O₃.

Table 3. Spike recovery test for Sb in flame retardant samples

No.	Added (mg)	Found (mg)	Relative error ¹⁾ (%)	C.V. ²⁾ (%)
1	50.0	49.9	0.20	0.94
2	50.0	49.8	0.40	1.07

¹⁾: Mean values obtained from five runs.

²⁾: Coefficient of variation

Table 4. Analytical results for antimony in real DBDPE-Sb₂O₃ samples

Sample No.	Sb (wt %)
1	40.3
2	36.3

료인 DBDPE-Sb₂O₃ 난연제에 일정량의 Sb (50 mg)을 첨가하여 표준시료로서 사용하고, 전처리 과정을 거친 후 AAS로써 분석하고 얻은 결과는 Table 3과 같다. Table 3에서 보는 바와 같이 변동계수 0.94-1.07%와 회수율 99.6-99.8%로서 좋은 재현성과 높은 회수율을 보였다. 이상의 실험 결과들을 종합하여 얻은 최적 전처리 조건을 정리하면 Scheme 1과 같고 그 조건에서 실제시료를 전처리하여 얻은 분석 결과는 Table 4와 같다.

4. 결 론

본 연구에서는 이와 같은 오염과 손실을 최소한으로 줄이고, 소요되는 산과 시간을 줄일 수 있는 가압 산 분해방법을 이용하여 DBDPE-Sb₂O₃를 분해시킬 수 있는 최적조건을 확립하고 실제시료를 분해하여 분석하고자 하였다.

H₂SO₄:HCl을 사용할 경우, 2시간 정도의 분해시간으로도 90% 이상의 분해율을 보이고, 반면에 HNO₃:H₂SO₄를 사용할 경우 30시간 이상 분해를 시켜야만 90% 이상의 분해율을 얻을 수 있었다. DBDPE-Sb₂O₃ 난연제에 일정량의 Sb (50 mg)을 첨가하여 표준시료로서 사용하고, 전처리 과정을 거친 후 AAS로써 분석하고 얻은 결과, 변동계수 0.94-1.07%와 회수율 99.6-99.8%로서 좋은 재현성과 높은 회수율을 보였다.

참고문헌

1. M. R. Christy, *Plastics Compounding*, **71**, 56 (1993).
2. 손연수, 김진규, *한국소방학회지*, **9**, 37 (1995).
3. A. Golloch, D. Siegmund, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **358**, 804 (1997).