

Chlorine을 함유한 고분자 물질 중 Ag의 정량분석

임현성 · 이석근*

한국화학연구원 분석실

(2005. 7. 19 접수, 2005. 8. 29 승인)

Quantitative analysis of silver in chlorinated polymer

Heon-Sung Lim and Sueg-Geun Lee*

Chemical Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea

(Received July 19, 2005, Accepted August 29, 2005)

요 약 : 나노 은이 첨가된 폴리염화비닐수지 등 염소화 고분자 수지내의 은(Ag)을 정량적으로 분석하였다. 염화비닐수지 등은 분해할 때 염산가스를 방출하며 이때 수지내의 은은 대부분 염화은으로 된다. 질산과 암모니아수를 사용하여 염산가스와 반응하지 않은 은과 반응하여 생성된 염화은을 은의 암모늄염으로 한 다음, 다시 열분해하여 얻은 은을 묽은 질산에 녹여 정량적으로 분석하였다. 회수율은 99.0% 이상으로 우수한 결과를 얻었다.

Abstract : Quantitative analysis of silver from the thermal decomposition of chlorinated polymer contained nano silver is described. The chlorine contained in the chlorinated polymer (e.g. PVC) is liberated as hydrochloric acid gas by heating and a lot of silver produces AgCl. HNO₃ and NH₄OH were used for dissolving the Ag and the AgCl. The silver complex was formed by NH₄OH. Then the complex was decomposed to silver by heating at 500°C and the Ag was dissolved by dilute HNO₃. Recovery of silver in PVC material was 99.0%.

Key words : quantitative analysis, silver, PVC, thermal decomposition

1. 서 론

은(Ag)은 항균 및 제균 기능을 가진 물질로 알려져 있으며, 현재 가정용으로 사용하는 다양한 종류의 가전 제품 등 생활 용품에 적용되어지고 있다.¹⁻⁵ 은을 나노 입자 형태로 만든 다음 PE, PP, PMMA, PVC 등 고분자 물질과 균일하게 혼합하여 섬유상 및 얇은 판상 등 원하는 형태로 가공, 은이 나타내는 항균특성을 활용하

려는 제품들이 더욱 보편화되고 있다.

고가인 나노 은의 함량을 정확하게 제어하여 경제성과 나노 은의 특성이 효과적으로 상품화되어지도록 고분자 수지중의 나노 은의 함량은 중요하지만, 염소(Chlorine) 등 할로겐 원소가 함유된 고분자 수지내의 은의 함량을 분석하는 기준 분석방법이 없으며 PVC 즉, 염화비닐수지에 함유된 은의 함량에 대해서는 기존의 고분자물질 분석법으로는 정확하게 분석을 할 수 없다.^{6,7}

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-7710 Fax : +82-(0)42-860-7794

E-mail: leesg@kriect.re.kr

이것은 수지를 분해하는 전처리 과정에서 발생하는 염소는 은과 반응하여 산과 물에 불용인 염화은을 생성함으로써 미 반응 은과 용해성의 차이로 인하여 정확한 분석이 불가능하기 때문이다.

고분자 물질 중 미량 농도의 원소를 원자 흡광 또는 원자 발광법, 질량분석법으로 분석하기 위해서는 수용액으로 만들어야 하므로 고분자 물질을 완전히 분해하여 제거하여야 한다. 이들 중 가장 손쉬운 전처리 방법은 시료를 대량 취할 수 있고 전처리 분해 후 매질이 단순해지는 건식분해법이지만 휘발성 원소 등의 손실에 주의를 기울여야 한다. 실례로 ASTM에서는 고무중의 납, 아연, 구리 등의 함량 분석할 때 사용되는 분해 방법으로 550°C의 건식 회화법을 채택하고 있다.⁸⁻¹⁰ 그러나 염화비닐 수지 같은 할로겐 원소들이 함유되어 있는 수지내의 은의 함량 분석에 대해서는 객관화된 분석방법이 알려져 있지 않다. 고분자 수지내의 은의 분석은 건식 회화법으로 분석하는 것이 전처리할 때 손실 및 오염의 우려를 최소화할 수 있는 합리적인 분석법이지만, 염소 등 할로겐 원소가 포함되어 있을 경우엔 주의를 기울여야 한다.

염화비닐 수지를 가열했을 경우 약 65~85°C에서 연화하며, 120~150°C에서 가소화가 일어난다. 170°C 이상에서 용해가 일어나며, 계속해서 가열하면 190°C 이상에서 탈 염산 반응(Dehydrochlorination): $\sim\text{CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CHCl}\sim \rightarrow \text{nHCl} + \sim\text{CH}_2\text{-CHCl-(CH=CH)}_n\text{-CH}_2\text{-CHCl}\sim$ 즉, 분해가 일어나기 시작한다. 이때 염화비닐 수지 내에 혼합되어 있는 나노 은은 발생하는 염산가스에 의해서 산(acid)에 불용인 염화은을 생성하게 된다. 생성된 염화은은 염산가스와 반응하지 않은 은과 용해성이 다르므로 동시에 은의 정량적인 분석을 할 수가 없다. 은은 묽은 질산에 매우 잘 용해하지만 염화은은 물과 산에는 불용성이다. 습식분해법으로 수지를 분해할 때도 마찬가지로 분해된 염소이온이 은과 반응하여 침전물이 생성됨은 물론, 이 방법의 단점은 시료의 점성이 증가하고 처리 시간이 많이 소요되므로 이로 인한 손실 및 오염의 위험성이 있으므로 적합하지 않다.

본 실험에서는 나노 은(Ag)이 포함되어 있는 폴리염화비닐수지(PVC) 시료 중 은의 함량을 분석하기 위하여 전처리를 할 때, 염화비닐수지를 분해하는 과정에서 발생하는 염산가스와 은의 반응에 의해서 생성되는 염화은과 반응하지 않은 은 등 수지내에 함유되어 있는 은의 총 함량을 정확하게 분석하기 위한 방법에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 실험에 사용된 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광분석기(ICP-AES)는 프랑스 Jobin-Yvon사의 JY Ultima-C 모델로 작동 조건을 최적화하여 사용하였다. 생성된 은의 염에 대한 분석을 위한 열 중량 분석기기는 TA Instruments사의 TGA Q500으로 공기 분위기 하에서 10°C/min의 분석 조건을 이용하였다. 건식회화하기 위한 전기로는 Lindberg사 muffle furnace를 사용하였으며, HNO₃(69.0~71.0%, electronic grade)는 동우 화인켐사의 제품을, NH₄OH(about 35% NH₃)는 England의 Avondale Laboratories 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 은의 표준용액은 Merck사의 1000 ppm 용액을 희석하여 사용하였으며, 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈 이온수로서 비저항이 18.2 MΩ/cm 이상인 것을 사용하였다.

2.2. 시료

매질의 효과를 관찰하기 위한 폴리염화비닐수지는 Fluka의 분말 제품을 사용하였다. 실험에 사용한 실질 시료는 의료용으로 사용되고 있는 나노 은이 함유된 PVC 전선을 이용하였다. 이 때 균일성을 위하여 나노 은이 함유된 수지의 표면을 오염된 염소이온 등을 제거하기 위하여 세척하여 건조하고 깨끗이 준비한 칼을 이용하여 2~3 mm 정도로 자른 다음, 균일하게 섞은 후 시료로 취하였다. 공 시료로는 나노 은이 함유되지 않은 동일한 전선용 염화비닐수지를 사용하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 염화비닐수지시료의 전 처리

폴리염화비닐수지에 은 표준용액을 가하여 균일하게 섞고 열분해하여 회수율을 관찰하였다. 실질 시료를 이용하여 전기로의 온도를 변화시키면서 수지를 분해시키는 1차 건식 분해조건을 300°C~700°C까지 실험하여 최적화하였고, 이때 발생된 분해 후 생성물인 ash residue를 용해하기위한 묽은 질산용액 또는 암모니아수 용액 그리고 묽은 질산용액 사용 후 암모니아수의 사용을 서로 비교하였다. 건고하여 다시 2차 건식 분해한 다음 최종적으로 묽은 질산으로 용해하여 ICP-ES로 은을 정량 분석하였다. 실제 시료를 전처리하여 은을 분석할 때 시료 중 용해되지 않는 충전물 등을 제거하여야 하나, 이때 거름종이의 사용을 피하고 대신 원심분리를 하여 입자상의 부유물질을 제거하여야 한다. 여과를 할 때 거

름종이에 함유되어 있는 염소이온은 은 이온과 결합하여 염화은을 형성하므로 결과에 영향을 미치기 때문이다.

2.3.2. 염화은의 용해법과 열분해

염화은의 암모니아수에 대한 용해 정도를 관찰하였고, 이때 생성된 물질에 대하여 열분해 상태를 고찰하였다. 은 용액에 염소 이온을 충분히 가하여 염화은의 침전물을 생성시켰다. 이 침전물을 모으고 여분의 염소 이온 등을 증류수를 이용하여 제거하였다. 여기에 암모니아수를 가해 용해시키고 약 40~60°C에서 여분의 암모니아수를 휘발시켜 건조하였다. 건조시킨 후 얻어진 분말을 상온에서 600°C까지 10°C/min 승온 속도로 공기분위기하에서 열 중량 분석법(TGA)을 이용하여 물질의 분해로 인한 중량의 변화를 관찰하였다. 별도로 암모니아수를 가하지 않은 염화은도 같은 방법으로 열 중량 분석법으로 온도에 따른 중량의 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노 은이 함유된 염화비닐수지시료의 열분해

Fig. 1에서 보는 것과 같이 나노 은이 함유된 염화비닐수지 전선용 실질시료를 500°C의 조건에서 열분해하여 얻어진 residue를 XRD 분석을 하여 은의 화학적인 구조를 확인하였다. X-선 회절곡선에서 A의 봉우리는 염화비닐수지가 열분해 시 발생하는 염산가스와 수지내의 은이 반응하여 생긴 염화은을, B의 봉우리는 반응하지 않고 남은 은에 의한 것으로 확인되었다. 따라서 열분해 후 남은 염화은과 은은 용해성이 다르므로 염화비닐수지내의 은을 분석할 때 많은 오차를 유발할 수밖에 없다. 그러므로 염화은과 은을 용해하여 동시에 정량적으로 분석할 수 있는 분석방법이 필요하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 은을 포함하고 있는 염화비닐수지를 전기로에서 열분해하기 위한 열분해 조건을 최적화시키기 위한 것으로 500°C 이상의 온도가 필요하였다. 적정 온도는 500~600°C에서 우수한 회수율을 나타내었다. 열분해한 다음 잔류 residue를 용해하여야 하나 Fig. 1에 설명한 바와 같이 한 용매조건에서 완전히 용해시킬 수 없다. Fig. 3에서는 열분해 잔류 residue를 용해시킬 수 있는 용매조건을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 HNO₃만 사용했을 경우 5% 미만의 회수율을 나타내었고, NH₄OH로만 용해하였을 경우 약 30%의 회수율을 나타내었다. 이것은 고온에서 열분해 시 넓은 표면적을 가진 은 나노 입자의 특징으로, 고체이지만 반응 표면적이 커서 쉽게 염화비닐수지의 탈

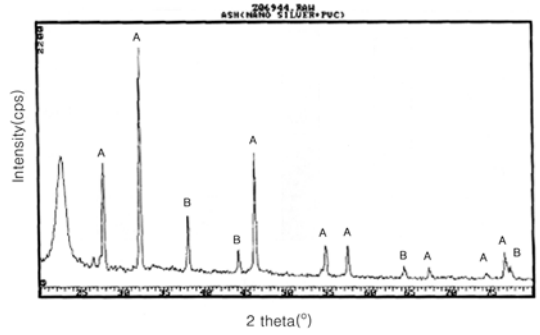


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of PVC ash contained silver after thermal decomposition at 500°C for 2 b. A: AgCl, B: Ag.

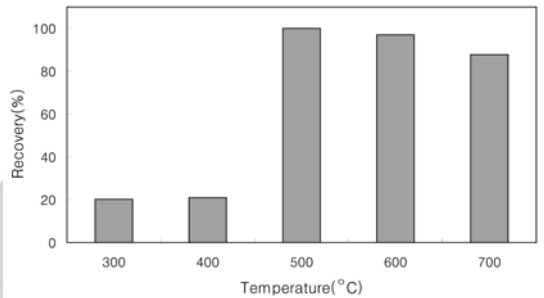


Fig. 2. Recovery of silver content in PVC by 2 step thermal decomposition method and ICP-ES depending on the different decomposition temperatures for the 1st step using muffle furnace.

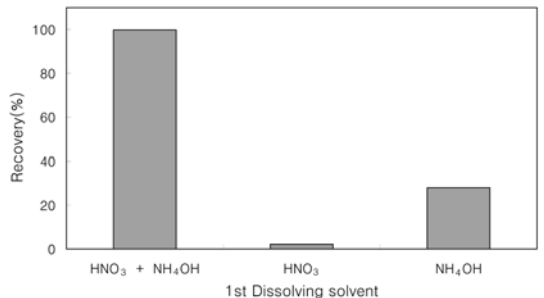


Fig. 3. Recovery of silver content in PVC by 2 step thermal decomposition method and ICP-ES depending on the dissolution by different inorganic solvents after 1st step thermal decomposition.

염산반응시 은염화물을 형성하고, 또한 은 나노 입자끼리 뭉치는 현상 때문에 특정 용매 한가지로만 처리할 경우 염화은과 은 중 어느 한가지 만 용해하는 것으로 사료된다. 따라서 우선 묽은 HNO₃ 용액으로 금속의 Ag를 용해한 다음 가온하여 서서히 건조시키고 다시

NH₄OH를 가하여 AgCl을 용해시켰다. 만일 용해되지 않는 침전물이 남아 있다면 다시 한번 같은 조작을 반복하였으며 NH₄OH를 가하여 용해한 다음 건조하여 다시 500°C에서 2차 열분해를 하였다. 용해과정에서 형성되었던 Ag의 착물을 Ag 금속만을 제외한 리간드 등 나머지 성분들을 모두 분해하여 제거시킴으로써 Ag의 염을 Ag로 하여 일정한 조건에서 최적의 회수율로 분석을 하였다.

3.2. 열 중량 분석법(TGA)에 의한 고찰

은 용액에 염소이온을 첨가하여 얻어진 염화은 분말과 염화은 분말에 암모니아수를 이용하여 용해시킨 다음, 여분의 암모니아수 용액을 휘발시킨 후 건조한 고체에 대하여 열 중량분석을 하였다. 공기 분위기에서 상온에서부터 600°C까지, 10°C/min 속도로 승온시키면서 Fig. 4에서 보는 것과 같이 열 중량 분해도표(Thermogram)를 얻었다. 염화은 즉, AgCl은 Fig. 4의 ㉠와 같이 온도의 변화에 무관하게 전혀 무게의 변화를 나타내지 않았다. 동시에 행한 질산은(AgNO₃)의 경우는 Fig. 4의 ㉡와 같이 62%의 무게 감소를 나타내었으며 이는 질산은이 은으로 열분해하는 것으로 확인되었다. Fig. 4의 ㉢는 약 160°C부터 열분해가 시작되어 250°C에서 열분해가 종결되며, 열분해한 다음 약 65%의 residue가 남고 35%의 무게 감소 변화를 나타내었다.

이것은 이미 알려진 대로 은염의 수용액에 암모니아가 가해지면 안정한 선형 구조인 [Ag(NH₃)₂]⁺의 착물이 형성된 것이며 이의 반응식은 AgCl + 2NH₃ → [Ag(NH₃)₂]⁺(aq) + Cl⁻로 알려지고 있다.^{11,12} 따라서 AgCl의 침전은 NH₃의 수용액을 가함으로 쉽게 용해시킬 수

가 있다. 여분의 NH₃의 수용액을 휘발시키고 건조한 다음 행한 TGA 분석에서 나타난 35% 무게 감소는 과잉의 암모니아 염기성 용액에서 얻어질 수 있는 화합물인 [Ag(NH₃)₂]OH로 추정되며 이것이 가열 분해되어 Ag 금속만이 잔류물로 생성된 것으로 추정되어진다. 이것은 [Ag(NH₃)₂]⁺(aq) + Cl⁻ + NH₄OH → [Ag(NH₃)₂]OH + NH₄Cl의 반응으로 [Ag(NH₃)₂]OH를 열분해한 다음 얻어질 수 있는 Ag와 [Ag(NH₃)₂]OH의 비율은 67%이므로 추정되는 수치와 거의 일치함을 알 수 있다. 그러므로 염화은을 암모니아 수용액을 이용하여 용해하고, 다시 건조하여 얻은 은염을 열분해하면 은이 생성되어 묶은 질산에 쉽게 용해되므로 정량적인 분석이 가능함을 알 수가 있었다. 또한 설명한 바와 같이 [Ag(NH₃)₂]OH 즉, Ag의 착물은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 약 250°C에서 완전한 분해가 이루어지므로 분해생산물인 Ag는 500°C의 분해조건에서 안정하며, m.p.가 961°C, b.p.가 2212°C로 열적으로 안정한 물질로 손실되지 않는다.

이상의 실험을 정리하면 은 함유 염화비닐수지를 균일하게 자른 다음 일정량을 취하여 전기로에서 500~600°C로 서서히 가열하여 1차로 분해한다. 분해한 후 얻어진 residue에 묶은 질산을 가하여 염화물로 반응하지 않은 은을 용해시킨다. 서서히 가열하여 건조하고 암모니아수를 가하여 은 염화물을 용해시킨다. 이때 만일 잔류물이 있다면 앞의 용해과정을 반복한다. 용해된 용액을 가열하여 건조시킨 다음 전기로에서 500°C로 2차 열분해하면 Ag 금속만을 제외하고 모두 분해하여 휘발 제거된다. 여기에 묶은 질산을 가하면 쉽게 용해되고 이를 분석하면 은 함유 염화비닐수지내의 은의 함량을 정확히 분석할 수 있다. 이런 방법을 고려하여 실질시료에 적용하여 분석한 결과 99% 이상의 우수한 회수율을 얻었고 그렇지 않고 생성된 염화물을 간과하는 경우 30% 미만의 회수율로 매우 부정확한 분석결과를 얻었다. 그러므로 염화물이 형성될 때질인지를 충분히 고려한 후 분석하기 전의 전처리를 할 때, 이를 과정에 반드시 적용하여야만 정확한 분석결과를 얻을 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 은 함유 고체 시료를 전처리할 때 은과 염화물을 형성하여 분석결과에 오차를 초래할 수 있는 시료의 전처리에 관한 것으로 특히 나노 은이 함유된 염화비닐수지중의 은의 함량을 정확하게 분석하기 위한 2차 열분해 조건은 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 1차로 수지를 열분해하기 위한 전기로의 적정한 온

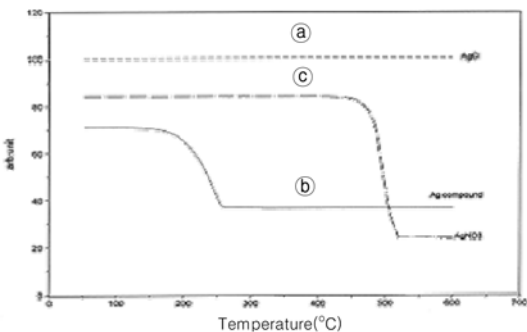


Fig. 4. Thermogram(TGA) of various silver compounds. Experimental condition: 10°C/min to 600°C, 100 ml/min air purge. ㉠ AgCl: No weight loss, ㉡ Ag compound, [Ag(NH₃)₂]OH: 65% residue, ㉢ AgNO₃: 40% residue.

- 도는 500~600°C이었다.
- 2) 2차 열분해 과정을 거친 후 얻어진 residue의 용해 조건은 우선 HNO₃로 용해한 다음 건조시키고, 다시 NH₄OH로 용해한 후 서서히 가열하여 건조시킨다.
 - 3) 이를 다시 전기로를 이용하여 500°C에서 2차 열분해한 다음 묽은 질산으로 마지막으로 용해하여 Ag의 함량을 분석한다.
 - 4) 본 연구에서 제안된 방법으로 chlorine 함유 고분자 물질 중에서 Ag를 분석할 때 회수율은 99.0% 이상이었다.

참고문헌

1. M. Machida, K. Norimoto, and T. Kimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(1), 95(2005).
2. H. J. Lee, S. Y. Yeo, and S. H. Jeong, *J. Mater. Sci.*, **38**, 2199(2003).
3. J. Keleher, J. Bashant, N. Heldt, L. Johnson, and Y. Li, *World j. microbiol. biotechnol.* **18**, 133(2002).
4. S. Y. Yeo, H. J. Lee, and S. H. Jeong, *J. Mater. Sci.*, **38**, 2143(2003).
5. S. Ohashi, S. Saku, and K. Yamamoto, *J. Oral. Rehabil.*, **31**, 364(2004).
6. A. J. Dole, T. J. Cardwell, R. W. Cattrall, R. Di Giacomo, C. G. Rodrigues, and G. R. Scollary, *Electroanalysis.*, **10**(1), 21(1998).
7. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, D 3866-82, PA., U.S.A. (1985).
8. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, D 1278-84, PA., U.S.A. (1985).
9. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, D 3335-84, PA., U.S.A. (1985).
10. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, D 4004-82, PA., U.S.A. (1985).
11. J. F. Liebman, *Struct. Chem.*, **15**(2), 165(2004).
12. B. S. Fox, M. K. Beyer, and V. E. Bondybey, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13613(2001).