

**X-선 형광분석기를 이용한 Chlorine 용액 중 Bromine 원소 분석
(Element Analysis Method of Bromine Content in Liquid Chlorine
by X-ray Fluorescence Spectrometer)**

경남대학교 양성구, 강종봉, 대구공업대학 최태현

Polyurethane 산업에서 원료로 사용되는 MDI(Methlyene Diphenyl Isocyanate)는 COCl₂용액과 MDA를 혼합하여 제조하며, 이 중 COCl₂는 천연암염의 용액에 탄산 gas를 흔입하여 제조하므로 수십 ppm 단위의 여러 가지 불순물 원소를 포함하고 있다. 따라서 원료용액의 미량 원소의 규명은 중간 생산물 MDI의 순도와 품질을 결정할 뿐만 아니라, 최종 polyurethane의 color를 제어하는데 있어서 아주 중요한 요소로 인식되고 있다. 이러한 원소들 중 bromine의 함량은 백색의 polyurethane을 제조 시 제거되어야하는 불순물로 알려져 있다.

Polyurethane은 도료, 피복제, 섬유를 비롯한 다양한 산업에서 사용되고 있는 점을 감안할 경우, 다양한 소비자의 욕구를 충족하기 위해 polyurethane의 중간원료인 COCl₂용액 내에 존재하는 bromine은 등의 원소는 곧바로 MDI용액의 불순물로 이어지게 되므로 ppm 단위에서 분석과 제어를 요구하고 있다. 기존의 미량 원소분석은 통상적으로 ICP-AES(유도결합플라즈마 원자방출분광법)를 이용하여 분석이 행해지고 있으나, bromine과 같은 7A족(할로겐족) 원소들은 이온화에너지가 높아 ICP-AES법으로는 상당히 어렵고 재현성의 문제가 있어, 분석의 어려움이 따르고 있다.

따라서 본 연구에서는 재현성이 우수하며 이온화과정이 불필요한 X-선 형광분석법을 이용하여 COCl₂용액 내의 bromine K α line을 분석을 하였으며, 분석의 신뢰도를 위하여 검정곡선의 RMS와 RE를 계산하였다. Matrix보정을 위한 작업으로 20%의 NaCl용액에 기지량의 Bromine을 첨가하여 0, 1, 2, 3, 4, 7.5, 10 ppm의 표준용액을 제조하고, blank 시편의 Bromine 함량이 5 mg/kg 이하의 값을 취할 경우 이를 표준 용액으로 사용하고자 하였다. Blank 시편의 분석 결과 Bromine의 값이 0.033 mg/kg Br.로 결정되었으며, 검정곡선의 RE(The Relative Error Factor)가 0.04827, RMS(The Root Mean Square Value)가 0.01965로 나타났다.

$$* \text{ RMS} = \sqrt{\frac{1}{n-k} \sum (C_{\text{chem}} - C_{\text{calc}})^2} \quad ** \text{ RE} = \sqrt{\frac{1}{n-k} \sum \left[\frac{C_{\text{chem}} - C_{\text{calc}}}{C_{\text{chem}} + C_0} \right]^2}$$

여기서 n은 사용한 표준용액의 수, k는 regression으로 계산된 계수의 수