

열질량분석법에 의한 말레인산무수물의 신속정량

송 창 진

열질량분석은 시료의 열특성과 관련되는 질량변화를 결정하는 방법이다.[3, 4] 말레인산무수물은 합성수지, 합성섬유, 유기약품제조에 널리 이용되는 기초화학제품으로서 60~70℃의 끓인물에 혼합하여 말레인산으로 전환시키고 산염기적정법으로 말레인산무수물의량을 결정한다.[1, 2] 그러나 말레인산무수물은 대기중의 수분의 영향에 의하여 쉽게 말레인산으로 전환되는것으로 하여 분석오차를 주게 된다.

우리는 분석오차를 줄이기 위하여 말레인산무수물과 말레인산의 물리적인 특성차이를 이용하여 열질량분석법으로 말레인산무수물을 신속정량하는 방법을 연구하였다.

실 험 방 법

기구로는 열질량분석기(《TGA-50H》), 전자천평(《LIBROR AEL-40sm》), 초고성능액체 크로마토그래프(《Acquity UPLCTM》)를, 시약으로는 말레인산무수물표준(99.5%), 말레인산표준(98%), 말레인산무수물시료를 이용하였다.

말레인산무수물표준과 말레인산표준을 이용하여 말레인산무수물의 함량이 2, 4, 6, 8, 10%인 물리적인 혼합물을 제조하였다. 이 시료들에 대하여 가열속도를 20℃/min으로 설정하고 열질량분석을 진행하여 말레인산무수물의 열특성과 회수율을 결정하였다.

실험결과 및 고찰

말레인산무수물표준과 말레인산표준의 열특성 말레인산무수물과 말레인산표준에 대하여 열질량분석을 진행하였다.(그림 1, 2)

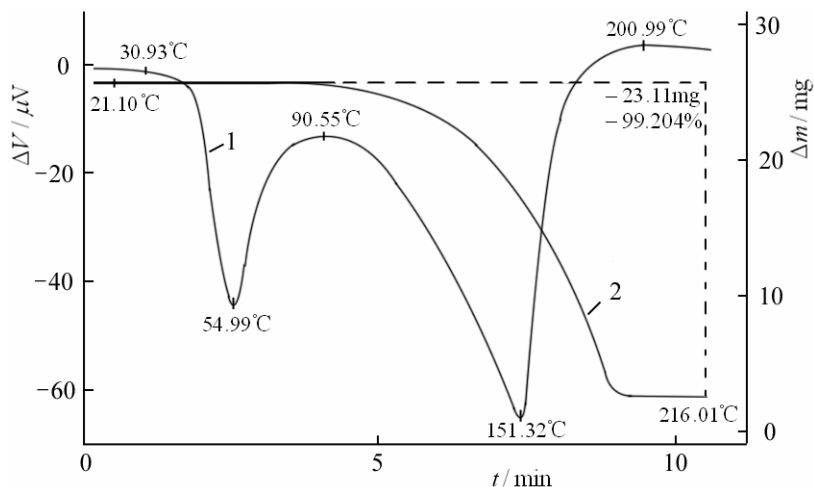


그림 1. 말레인산무수물의 DTA(1) 및 TGA(2)곡선

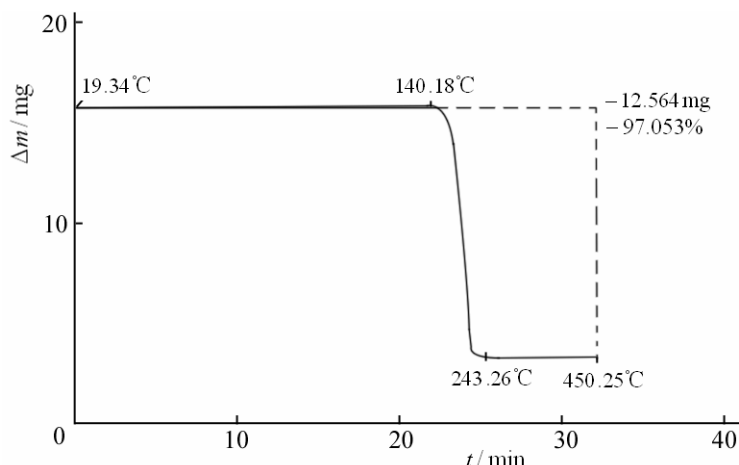


그림 2. 말레인산의 TGA곡선

그림 1에서 보는바와 같이 말레인산무수물은 54°C근방에서 녹고 90°C부터는 승화된다는것을 알수 있으며 그림 2에서 보는바와 같이 말레인산은 140°C까지 아무러한 질량변화도 나타나지 않다가 그 이상의 온도에서 분해된다는것을 알수 있다.

이로부터 말레인산무수물과 말레인산이 섞여있는 시료에 대한 열분석을 진행하면 말레인산무수물이 먼저 승화되고 그 다음에 말레인산이 분해된다는것을 알수 있다.

련속가열법으로 말레인산무수물을 정량할 때 열질량곡선에서 말레인산무수물의 승화봉우리와 말레인산의 분해봉우리의 중첩현상이 나타난다. 이로부터 말레인산무수물의 승화에 의한 계단봉우리와 말레인산무수물속의 말레인산의 분해봉우리를 분리하기 위하여 일정한 온도에서 승화시간을 결정하였다. 이를 위하여 말레인산무수물표준을 리용하여 승화온도를 100°C로 정하고 유지시간을 3, 6, 10, 15min으로 변화시키면서 봉우리분리정도를 검토한 결과 유지시간을 10min으로 설정할 때 계단봉우리들의 완전히 분리되었다.

따라서 유지시간을 10min으로 정하였다.

말레인산무수물의 회수율 말레인산무수물표준과 말레인산표준의 물리적인 혼합물을 리용하여 회수율을 검토하였다.(표 1)

표 1. 말레인산무수물의 회수율

넣은 량/%	2	4	6	8	10
측정량/%	1.9	3.7	5.8	7.6	9.7
상관결수	0.999 5				

표 1로부터 승화법으로 말레인산무수물을 결정하는것이 비교적 정확하다는것을 알수 있다.

열질량분석법과 액체크로마토그래프법의 대비분석 말레인산무수물시료에 대하여 열질량분석법과 초고성능액체크로마토그래프법으로 대비분석을 진행하였다.

열질량분석은 가열속도 20°C/min, 유지시간 10min, 승화온도 100°C에서, 초고성능액체크로마토그래프분석은 탑 《Acquity UPLC HSS T3》(1.8 μ m, 2.1mm×150mm), 탑온도 25°C, 이동상 100% 메틸알콜, 흐름속도 0.1mL/min인 조건에서 진행하였다. 대비검정결과는 표 2와 같다.

표 2. 대비검정결과

No.	측정 값/%	
	열질량분석법	액체크로마토그래프법
1	95.5	95.3
2	95.7	95.4
3	95.4	95.2
변동계수	0.001 6	0.001 0
F 검정 $F_0=2 < F(2, 2, 0.05)=19.0$		
t 검정 $t_0=1.12 < t(4, 0.05)=4.604$		

우리가 확립한 말레인산무수물의 열질량분석법과 초고성능액체크로마토그래프법에 의하여 얻어진 측정값들의 F 및 t 검정결과 정확도와 정밀도에서 차이가 없다는것을 알수 있다.

맺 는 말

열질량분석기에서 말레인산무수물을 승화시키고 이때의 질량변화를 측정하여 말레인산무수물의 함량을 결정하였다. 이 방법에서는 검량선이 필요없으며 말레인산무수물의 절대량을 직접 결정할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 국규 5181-98, 주체87(1998).
- [2] 국규 5118-90, 1990.
- [3] Taha Guerfel et al.; Open Journal of Inorganic Chemistry, 1, 47, 2011.
- [4] Halimatuddahlia Nasution et al.; Procedia Chemistry, 16, 432, 2015.

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

Rapidity Determination of Maleic Anhydride by Thermogravimetric Analysis

Song Chang Jin

We sublimated the maleic anhydride in the thermogravimetric analyzer, measured the change of weight and determined the amount of maleic anhydride.

In this method the calibration curve is no used and the absolute quantity of maleic anhydride can be directly determined.

Key words : maleic anhydride, thermogravimetric analyzer