연구논문집 제1권 제1호 p.～ 1970

낮은 에너지 γ-선 흡수법에 의한 Hydrocarbon중의 유황 정량

제 1 보

박 공 식·안 정 수
공업화학과

〈요 약〉

물질의 Mass absorption coefficient 차이를 이용하여 Hydrocarbon중에 불순물로 포함되어 있는 유황을 신속 정확히 정량할 수 있는 방법을 이론적으로 고찰하였다. 유황, 수소 및 탄소의 γ-선에 대한 Total attenuation coefficient는 근사식을 써서 계산했다. γ-선의 에너지 범위는 10～80KeV정도가 적당하고 Gamma-emitting isotope로서는 ^{241}Am, ^{170}Tm, ^{252}Cf, ^{232}Th, ^{238}U등이 실제 분석에 유용할 것이다.

Determination of Sulfur in Hydrocarbon by Low Energy γ-ray Absorption Par (I)

Park, Keung Shik and Ahn, Zeong Souh
Dept. of Industrial Chemistry

〈**Abstract**〉

Possibility of a rapid and acurate determination of Sulfur in hydrocarbon was checked theoretically by means of its particular mass absorption coefficient. Total attenuation coefficient of electromagnetic radiation in Sulfur, Hydrogen and Carbon were calculated by means of the approximation formula. Useful γ-ray energy ranges were from 10 to 80 KeV, so that only a weak gamma-emitting radioisotopes such as ^{241}Am, ^{170}Tm, ^{252}Cf, ^{232}Th and ^{238}U seem to be very useful for the practical analysis.

Ⅰ. 서 론

Hydrocarbon중에 불순물로 포함되어 있는 유황을 정량하는 방법은 연소법(1), 수소환원법(Hydrogen reduction method)(2,3), 전기분석법(Electroanalytical method)(4), Schiff반응 이용법(5), 비색법(Colorimetric procedure)(6,7,8), 가스크로마토그라피(Gas chromatography with emission spectrometric detectors)(12), 감압 자외선 분광법(Vacuum ultra-violet spectroscopy)(13), 형광법(Fluorometric procedure)(14), X-선형광법(X-ray fluorescence)(15), X-선흡수법 (X-ray absorption method)(16,17,18)등이 있으며 그 중에서 특히 X-선흡수법은 비파괴 분석법으로 간편하게 널리 사용되고 있다.

본 방법은 방사성 동위원소를 이용하므로서 종래 사용되던 X-선발생장치에서 오는 전원문제, X-선관의 수명문제등 기계적 복잡성을 제거하고 경제적으로 시료물질을 파괴하지 않는 신속 간편한 분석법을 방사화학적으로 고찰한다.

Ⅱ. 기본원리

물질 속에서의 γ-선의 감쇠(Attenuation, 즉 전자파흡수)는 낮은 에너지 범위에서의 광전효과(Photoelectric effect)와 중간 에너지 범위의 Compton 효과, 그리고 높은 에너지 범위(약 1.2MeV이상)에

서의 전자쌍생성(Electron-positron pair production)에 의한 것이며 물질의 질량흡수계수(Mass absorpsion coefficient)는 대략 다음식에서와 같이 γ-선의 에너지 E, 표적물질의 원자량 A_T 및 전하 Z_T에 따라 변한다(19).

$$\mu(E,A_T,Z_T)=1.8\times10^{-5}\frac{Z_T^{4.05}}{A_T}(10E)^{-3}+0.1267\frac{Z_T}{A_T}(E)^{-0.45}+3.52\times10^{-4}\frac{Z_T^2}{A_T}\{3.11l_n(3.92E)-8.07\}$$

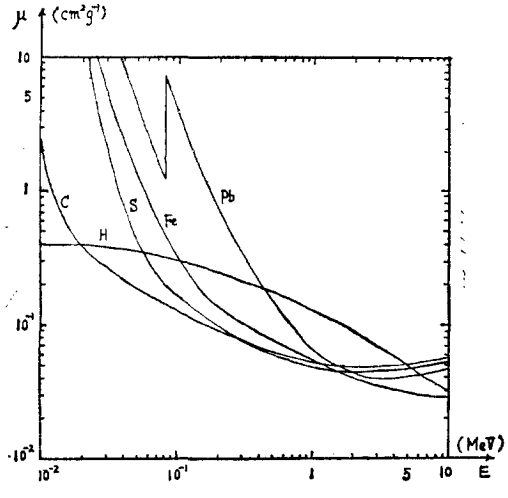

Fig. 1 Mass Absorption Coeffcient-Energy

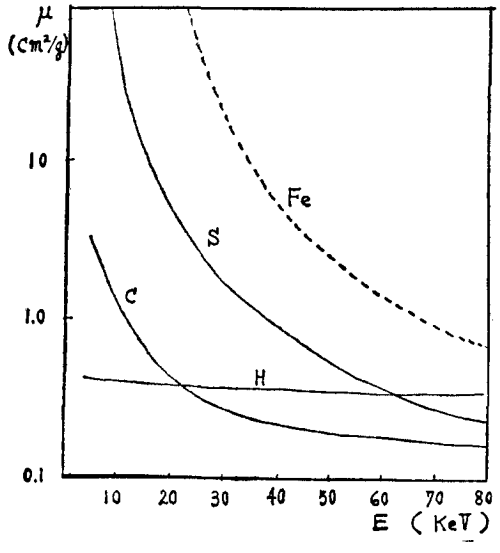

Fig. 2 Mass Absorption Coefficient-Energy

이식의 맨 윗항은 광전효과, 가운데 항은 Compton효과, 그리고 마지막 항은 전자쌍 생성에 의한 흡수를 나타낸다. γ-선의 에너지 E는 M_eV단위이고 질량흡수계수 μ는 cm^2g^{-1}의 단위가 된다.

fig. 1과 fig. 2는 몇가지 물질의 에너지에 따른 질량흡수계를 나타낸 것이다.

이 질량흡수계수 차이를 이용하여 γ-선의 흡수력이 다른 물질의 대과량 존재하에 한 원소를 정량할 수 있을 것이다.

수십 K_eV정도의 낮은 에너지 범위에서 γ-선을 흡수하는 물질의 원자번호를 Z라고 할때 Hydrocarbon중의 수소($Z=1$)와 탄소($Z=6$)의 흡수율과 불순물로서의 유황($Z=16$)의 흡수율을 측정하여 실험적으로 유도한 복사선 흡수에 관한 일반식에서 (20)각원소의 중량분률을 구할 수 있을 것이다.

흡수에 관한 식(Beer-Lambert법칙)은

$$l_n\frac{P_0}{P}=qN \quad \cdots\cdots\langle1\rangle$$

P_0는 시료가 없을 때의 γ-선의 세기, P는 시료를 통과한 후의 γ-선의 세기를 나타내며 N은 흡수된 원자의 수이다. 비례상수 q는 시료의 중량 W에 비례하고 시료의 단면적 A에 반비례한다. 따라서

$$l_n\frac{P_0}{P}=\mu\cdot\frac{W}{A} \quad (\text{또는 } P=P_0\cdot e^{-\mu W/A})\cdots\cdots\langle2\rangle$$

질량흡수계수 μ는 시료의 조성에 관계되므로 탄소, 수소 및 유황의 중량조성 비율을 각각 W_H, W_C, W_S라 하면

$$W_H+W_C+W_S=1\cdots\cdots\langle3\rangle$$

따라서

$$\mu=W_H\cdot\mu_H+W_C\cdot\mu_C+W_S\cdot\mu_S \quad \cdots\cdots\langle4\rangle$$

μ_H, μ_C, μ_S는 각각 수소, 탄소, 유황의 질량흡수계수이다.

또한 $W_C/W_H=\alpha$라고 하면 $\cdots\cdots\langle5\rangle$

식〈3〉, 〈4〉, 〈5〉에서

$$\mu=W_S\left(\mu_S-\frac{\alpha\cdot\mu_C+\mu_H}{1+\alpha}\right)+\frac{\alpha\cdot\mu_C+\mu_H}{1+\alpha}\cdots\cdots\langle6\rangle$$

식〈2〉와 〈6〉에서

$$W_S=\frac{1+\alpha}{\mu_S(1+\alpha)-\alpha\cdot\mu_C-\mu_H}\left(\frac{A}{W}l_n\frac{P_0}{P}-\frac{\alpha\cdot\mu_S+\mu_H}{1+\alpha}\right)\cdots\cdots\langle7\rangle$$

질량흡수계수값은 문헌에 나타나 있으므로 (21,22) 식〈7〉로 부터 유황의 중량조성 비율 W_S를 계산할 수 있다.

Ⅲ. 유황 정량에 고려해야할 여러 영향

1. H/C 비의 영향

질량흡수계수 μ_H와 μ_C는 γ-선의 에너지에 따라 변화하고 (Fig. 1 Fig. 2) 같은 양의 유황을 포함하는 시료라 할지라도 C/H비가 다르면 흡수율이 다르다.

10KeV의 γ-선 (^{3}H−Ti 또는 ^{55}Fe등의 방사성 동위원소 사용시)에 대한 μ_H는0.384cm^{2}g^{-1}이고 μ_C는 2.06cm^{2}g^{-1}이며 22Kev 이상에서는 μ_H값이 μ_C값보다 크다. 따라서 $\mu_H=\mu_C$인 22KeV정도의 Energy에서는 C/H(α)의 영향을 고려하지 않고 측정할 수 있을 것이다. 즉 식 〈7〉은 $\mu_H=\mu_C$일때 α항이 없는 식으로 표시된다.

$$W_S=\frac{1}{\mu_S-\mu_{C,H}}\left\{\frac{A}{W}l_n\frac{P_0}{P}-c\mu_H\right\} \cdots\cdots\cdots\langle 8\rangle$$

2. 시료비중의 영향

시료는 그들의 비중에 따라 γ-선흡수에 영향을 주는데 일정중량법(시료의 중량을 일정하게 할 경우)으로 측정하면 식 〈7〉,〈8〉에서와 같이 비중엔 상관 없다. 즉 일정중량법은 항상 일정면적밀도(g/cm^2)의 시료를 측정하고 있는 경우가 된다. 그러나 일정두께의 시료를 측정할 경우에는 식에서 시료무게 W가 변하므로 비중의 보정이 필요하게 된다.

3. 원자량이 큰 원소가 포함되어 있는 경우의 영향

Hydrocarbon시료중에 불순물로서 유황 이외에 철, 니켈, 바나듐과 같은 원소들이 포함된 경우에는 이들 원소의 흡수계수에 따른 보정이 필요하다.

(표 1) Mass Absorption Coefficient for Various Elements

Element	Atomic No.	Absorption Coefficient	Absorption Ratio
Sulfur	16	5.5 cm^{2}g^{-1}	1.00
Vanadium	23	18.9 cm^{2}g^{-1}	3.34
Iron	26	25.2 cm^{2}g^{-1}	4.58
Nickel	28	29.4 cm^{2}g^{-1}	5.35
Lead	82	61.3 cm^{2}g^{-1}	11.14

20KeV정도의 에너지에서 몇몇 원소들의 흡수계수 값은 표 1과 같다.

Ⅳ. γ-선원(γ-ray source)

본목적에 사용될 방사성 동위원소는 에너지가 10~80K$_e$V정도로 수소, 탄소, 유황에 대한 흡수가 현저한 차이가 있는 것이 좋다. 또한 반감기가 길고 가격이 저렴하면 이상적이다. γ-선을 얻는 방법으로는 β-emitter의 동위원소를 이용하여 Bremsstrahlung radiation을 얻는 것과 낮은 에너지의 γ-emitter인 동위원소를 사용하는 두가지를 생각할 수 있다. 제동복사선을 이용하는 예로서는 ^{147}Pm/Al, ^{147}Pm/Zr등을 들수 있는데 ^{147}Pm의 반감기는 2.6년이고 방사효율이 1%이하이므로 다량의 선원(보통 수천 mCi정도)이 필요하게된다. 가능한 몇가지 동위원소의 성질을 표에 나타낸다.

(표 2) Useful Radioisotopes of Low Energy γ-Ray Emitter

	Half-life	Decay mode	Method of formation	Energy in MeV
^{3}H-Ti	12.262yr	β^-	^{3}D(d, p) ^{6}Li(n, α) ^{9}Be(d, 2α)	β^-0.0176
^{55}Fe	2.6yr	e	^{55}Mn(p, n) ^{57}Fe(d, γ)	EC0, 21(Q)
^{147}Pm-Al	2, 64yr	β^-	f	β^-0, 225(Q)
^{147}Pm-Zr	2, 64yr	β^-	f	β^-0, 225(Q)
^{170}Tm	125day	β^-	^{169}Tm(n, γ)^{170}Er(d, 2n)	β^-0, 968(Q)0, 88 Eγ0.084
^{232}Th	1, 4×10^{10}yr	α	natural(100)	α4.00 3.95 e$^-$(γ)0.055 Q$_\alpha$5.628
^{238}U	4.5×10^{9}yr	α	natural (99.28)	α4.18 Q$_\alpha$4.25 γ0.05

^{241}Am	457.7yr	α	$^{241}Pu \xrightarrow{\beta^-}$	α5.476 5.433 γe⁻0.060(m)0.017 0.013 Q_α5.628
^{252}Cf	2.55yr(α) 82yr(sf)	α sf	$^{251}Cf(n,\gamma)$	α6.12 6.08 γ0.043 0.100

Ⅴ. 결 론

지금까지 알려진 일반 분석법의 여러가지 불편한 점을 제거하기 위해 방사성 동위원소를 이용하는 방법을 고찰했다. 본 방법을 실용화하면 분석시간의 절약과 개인오차, 기기오차를 최소한으로 줄일 수 있을 것이며, 일상실험(Routine)에 적합할 것이다.

사용될 동위원소는 ^{241}Am과 ^{252}Cf가 유망시 되며 국산 동위원소로는 ^{170}Tm이 사용가능하다. ^{170}Tm을 사용한다면 에너지가 85KeV정도이므로 C/H비의 영향을 보정해야 한다. 에너지가 22KeV정도인 ^{241}A은 보정이 불필요하여 편리하겠으나 현재로는 국산화가 불가능하며 앞으로 핵연료 재처리 과정에서 부산물로 다량 제조가능할 것이다. 그밖에 ^{232}Th ^{238}U등도 낮은 에너지의 γ-선원으로 사용가능할 것이다.

참 고 문 헌

1. 日本分析化學會編, 分析化學便覽 *pp.* 966—972 (1967)
2. SCHLUTER et al., *Anal. Abstr.*, 7,4865(1960)
3. KATO, M., et al. *Japan Analyst*, *11*(2), 178—182(1962)
4. LUK'YANITSA, V.G., *Acta Chim.* 36(1—4), 469—473(1963)
5. WEST, P.W. and GAEKE, Jr., G.C., *Anal. Chem.*, *28*, 1816(1956)
6. STEIGMANN, A.J., *Soc. Chem. Ind.*, *61*, 18(1951)
7. BOLTZ, D.F., *Colorimetric Determination of Non-metals*, *p*261 Interscience Publishers, New York (1958)
8. JOHNSON, C.M. and NISHITA, N., *Anal. Chem.*, 24, 736(1952)
9. STEPHENS, D.G. and LINDSTROM, F., *Anal. Chem.*, *36*, 1308(1964)
10. CRIDER, W.L., *Anal. Chem.*, 37, 1770(1965)
11. DAGNELL, R.M., THOMPSON, K.C. and WEST, T.S., *Analyst*, *92*, 506(1967)
12. BACHE, C.A and LISK, D.J., *Anal. Chem.*, *39*, 786(1967)
13. MILAZZO, G. and CECCHETTI, G., *Appl. Spectrosc.*, *23*, 197(1969)
14. AXELROD, H.D., BONELLI, J.E. and LODGE, Jr., J.P., *Anal. Chem.*, 42, 512(1970)
15. BIRKS, L.S., BROOKS, E.J. and FRIDMANN, H., *Anal. Chem.*, *25*, 692(1953)
16. GLOCKER, R. and FRONMAYER, W., *Ann. Physik*, *pp*76, 369(1925)
17. PYRAH, A.F., *Oil Gas Int.*, 2(11), 51(1962)
18. ENGSTOEM, A., *Nature*, *pp*154, 664(1946)
19. BARBIER, M., *Induced Radioactivity*, *pp*46—50(1969)
20. STRONG, F.C., *Anal. Chem.*, 24, 338(1952)
21. LANGE, N.A. Ed., *Handbook of Chemistry*, *Hand-book Publishers, Inc.*, *Sandusky Ohio* (1968)
22. HENRY, N.F.M., LIPSON, H. and WOOSTER, W.A., *The Interpretation of X-ray Diffr action Photographs*, *pp*236—237 *Macmillan, New York*(1951)