

石油原料製品中 金屬成分의 迅速定量法에 關한 研究

朴 肯 植·俞 光 植
蔚山 工科大學

〈要 略〉

單量體(Monomer)에 含有되어 있는 微量 金屬 元素中, 特히 高分子 製品의 品質에 影響을 초래하는 銅(Cu)과 鐵(Fe) 成分의 迅速 定量法을 原子吸光法에 依하여 檢討하였으 며, 現在 名 工場에서 使用하고 있는 他 分析法과 比較하여 보았다.

Determination of the trace amounts of Copper and Iron in Petrochemical Products by Atomic Absorption Spectrometry

Park, Keung Shik and Yoo, Kwang Sik
Dept. of Industrial Chemistry

〈Abstract〉

The Atomic Absorption Spectrometry for the determination of trace amounts of copper and iron in the monomer which is being produced in the Ulsan petrochemical complex was carried out.

This method seems to be recommended for quality control in industry for its rapidity compared with the ordinary conventional methods which have been carried out as a routine check (there is no implication that the analysis lacks precision or accuracy, although deviations).

The atomic absorption spectrometry does not provide completely favourable answers to all these questions, but this relatively new analytical technique in industry has many commendable features and useful applications, especially if trace amounts of copper and iron are to be determined.

1. 序 論

銅: 石油 原料에 含有되어 있는 微量銅의 分析은 지금까지 石油化學 工業에서 매우 重要視되어 왔으며, 그 理由로서는 最終 製品의 安定度와 精油 過程中에서 觸媒에 莫大한 影響을 미치는 成分이 銅이기 때문이었다⁽¹⁾. 微量인 銅이 石油化學 製品의 安定度에 미치는 影響은 두 가지로 나누어 볼수 있는데 첫째로는 chain-type oxidation 및 polymerization反應을 유발하여 sediment formation과 gum rate를 加速시키는 것으로서, 0.007 μ g/l 程度의 濃度에서도 이미 害로운 pro-oxidant 效果를 나타낸다는 事實이 알려져 있다⁽²⁾. 둘째로는 여러 種類의 自然酸化 防止劑와 結合하여 安定한 complex를 形成하

므로서 그들의 効力を 弱화하는 作用을 할 可能性이 많은 것이다. 그러므로 微量의 銅 成分이라 하더라도 石油製品에 큰 影響을 미치게 되므로 原料 物質로부터 中間 生成物 및 最終生産品에 이르기까지 繼續적인 分析管理을 되풀이 하여야 함은 두 말할 이치가 없는 것이다.

現在 左列 工場에서는 주로 一般적인 比色光度法에 依하여 銅 含量을 日常 點檢하고 있는 實情이다. 即 微量의 Cu와 sodium diethyl dithiocarbamate [Na(C₂H₅S)₂ COONa]를 反應시켜서 黃色의 complex를 形成시킨 다음에 波長 448nm에서 吸光度를 測定한다. 이와같은 吸光度 測定을 爲하여 소모되는 試藥과 時間은 큰 比重을 차지하고 있으며, 短時間內에 많은 試料를 分析하기 爲한 方法으로서는 매우 不便한 것이다. 이와같은 難點을 극복하기 爲

해서는 分析 方法 自體를 바꾸어 短時間內에 正確하고도 簡便하게 結果를 얻을 수 있는 方法이 切實히 要求되므로 本 研究에서는 同一한 試料를 使用하여 原子吸光法으로 分析할 수 있는 方法을 檢討하였다.

鐵: 鐵化合物은 처음부터 原油에 含有되어 있으므로 最終 石油製品에 이르기까지 不純物로서 오염되기 쉬우며, 또한 化學工場의 corrosion scale과 pipeline의 金屬等과 化學反應하여 汚染된 것이 製品속에까지 끼어 들어오는 境遇가 大部分인 것이다. 微量의 鐵分은 cracking catalyst에 그렇게 害를 끼치는 않되, 有機金屬化合物 形成에 依한 metal-poisoning問題는 매우 심각해지고 있다⁽²⁾. 따라서 日常의 分析管理를 通하여 주어진 濃度 限界를 넘지 않도록 恒常 檢査할 必要가 있는것이다. 現在 各

工場에서는 O-phenanthroline과 反應시켜서 얻은 적 등색의 complex를 比色光度法에 依하여 分析하고 있는 實情이다. 이것 亦是 甚센 簡便한 原子吸光法에 依하여 分析 檢討하고자 한다.

II. 實驗 및 結果

1. 裝置

終來 施行되어온 濕式 比色方法은 止揚하고 迅速性 및 正確性을 兼備한 原子吸光分析法을 利用하여 分析하였다. 使用한 機器는 Atomspek (Atomic Absorption Spectrometer, Hilger & Watts, H1170, ENGLAND)이다. 本 機器의 實驗 操作 條件은 表 1에 說明되어 있으며 光學系統圖 및 選擇하

그림 1. 原子吸光計의 光學系統圖

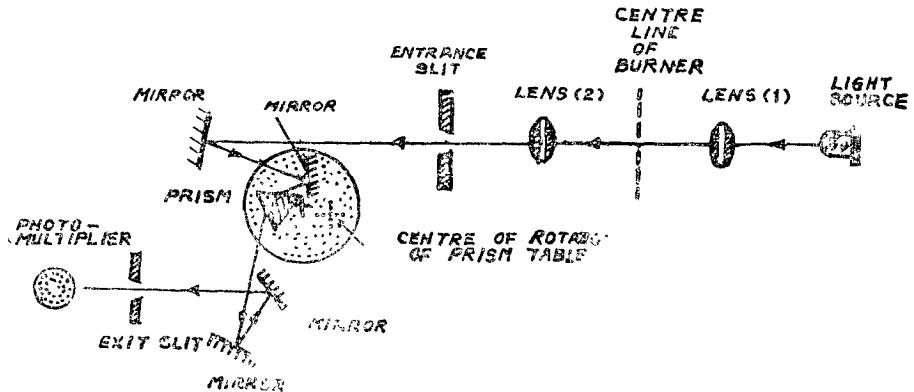


그림 2. 銅의 特性 Spectrum

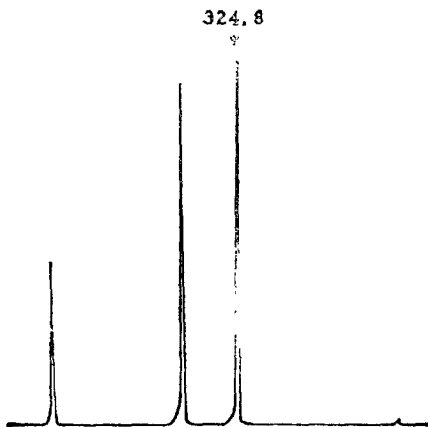
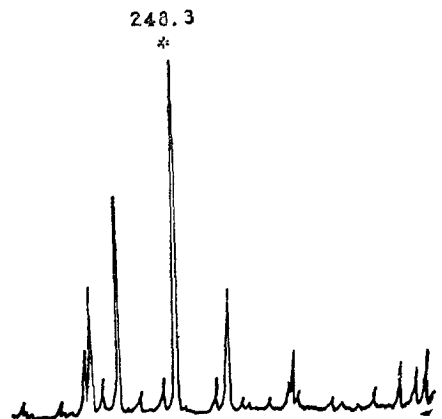


그림 3. 鐵의 特性 Spectrum



여 使用한 Cu 및 Fe의 特性 Spectrum은 各各 그림 1, 2, 및 3과 같다^(4,5).

表 1. Atomspeck의 實驗條件

條件	試驗成分	
	Cu	Fe
Wavelength(nm)	324.8	248.3
Lamp current(mA)	6	6
Slit width(μ)	30	30
Burner height(mm)	3	4
Air pressure(kg/cm ²)	2.2	2.2
Air flow(cm)	2.3	5.6
Acetylene flow(cm)	1.8	3
Sample flow(ml/min)	3.1	3.1

2. 試料 溶液 造製

(a) Acrylonitrile (AN)

A.N. 試料 500ml을 pyrex 비커에 넣고 試料을 分解시키기 위하여 conc. HNO₃ 10ml 및 conc. HClO₄ 10ml를 넣고 蒸發乾固시킨다. 이 操作을 2回 反復하였다. 이것을 冷却시킨 다음에 攪拌 鹽酸 10ml를 넣어 다시 蒸發 乾固시키고 비커막으로 0.1N HCl 10ml로가 完全히 溶解시킨 다음에 最終 容적을 10ml 되도록 稀釋을 더하였다.

(b) Caprolactam 및 Styrene Butadiene Rubber (S. B. R.)

試料을 각각 50g씩 正確히 秤量하여 磁製蒸發器에 넣고 熱板上에서 炭化시키고 最終적으로 電氣 爐속에서 500°C 以下の 溫度를 유지시키면서 2時間 동안 加熱되어 灰化시킨다. 이것을 冷却시킨 다음에 正水 15ml씩을 1 試料에 加하여 低溫에서 蒸發시키고 이 操作을 反復하였다. 다시 攪拌 鹽酸 15ml씩을 加하여 2回 蒸發시킨 다음에 묽은 鹽酸(1:1) 10ml씩을 加하여 金屬 成分들을 完全히 溶解시킨 다음에 증류수로 稀釋하고 濾過하여 50ml의 最終的 試料 溶液을 얻었다.

3. Fe, Cu의 分析

II.2.의 節次로써 造製된 溶液을 表 1의 實驗 操

表 2. 各 試料의 鐵, 銅 分析 結果

試料 成分	試料				
	A. N.	Caprolactam	S. B. R. (1502)	S. B. R. (1712)	S. B. R. (1778)
Fe(ppm)	0.06	0.012	2.4	0.16	0.15
Cu(ppm)	0.007	0.001	0.013	0.009	0.008

作 條件에 依하여 原子 吸光 分析機로서 分析하였다^(6,7,8). 本方法에 따라서 分析한 結果는 表 2와 같다.

III. 結 論

本 研究을 通하여, 試料中の 金屬成分 分析에 對하여서는 原子吸光 光度法이 比色光度法보다 다음과 같은 點에서 탁월함을 알았다.

1. 各 成分은 事前에 分離시킬 必要가 없으므로 操作이 簡短하고 따라서 分析時間을 短縮시킬 수 있다.

2. 高價인 試藥을 使用한 必要가 없으므로 分析에 所要되는 經費를 節約할 수 있다.

3. 試藥에서 基因되는 不純物의 影響을 어느 程度 감소시킬 수 있다.

4. 低 濃度의 成分 分析에서는 正確한 結果(平均 偏差: ± 0.003)를 얻을 수 있으며 再現性이 좋다.

本 方法이 가지는 以上の 長點과 石油化學製品에 金屬成分들이 미치는 影響이 莫大한을 생각하면, 從來까지 各工場에서 施行되어온 一般分析法을 止揚하고 原子吸光法을 利用하면 機器購入에 所要되는 經費를 充分히 補償하고도 남음이 있을 것으로 생각된다.

謝 辭

본 연구를 爲하고서 연구조성비에 의하여 支拂이 授어 賜을 蒙함으로 도와 주신 貴교부 당국에 감사할 드리는 바이다.

引 用 文 獻

- Milner, O. I.: International Series of Monographs on Anal. Chem., 1963, Pergamon, New York.
- Technical Bulletin on Dupont Metal Deactivator, E. I. Dupont de Memours and Co., Inc., Wilmington 98, Del..
- Ming, E. T. and Bott, L. L., Petro. Refiner, 35, 192-4(April 1956).
- Elwell, W. T. and Gidley, J. A. F., Atomic-Absorption Spectrophotometry, Pergamon Press, 1967.

5. Juan Ramirez-Munoz, Atomic Absorption Spectroscopy, Elsevier Publishing Company, 1969.
6. Slavin, W., A review of methods for the determination of lead, sodium, copper, iron, and nickel in petroleum products, Atomic Absorption Newsletter, (12), 1963, 4.
7. Allan, J.E., The determination of copper by Atomic Absorption Spectrophotometry, Spectrochim. Acta., 17, 459, 1961.
8. Khalifa, H., Svehla, G., and Erdey, L., Precision of the determination of copper and gold by Atomic Absorption Spectrophotometry, Talanta, 12, 703, 1965.