

Neutron Activation Analysis를 이용한 고분자소재 중의 무기성분 분석

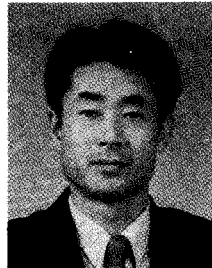
이길용 · 정용삼

1. 서론

화학의 오랜 역사에 비하여 고분자화학은 그리 길지 않은 역사를 가지고 있으나, 그 진보속도가 매우 빨라서 전자공학, 원자력과 함께 현대 기술혁신의 중추적 역할을 하고 있고, 다른 소재와 비교하여 가공성, 경량성, 경제성 등에서 많은 장점을 가지고 있어 범용의 일상용품 뿐만 아니라, 기능성 신소재에 이르기까지 그 종류 및 쓰임새가 매우 다양하다. 고분자소재의 무기분석은 촉매잔류물, 반응특성 확인과 같은 소재개발 분석과 식품용기, 완구 등의 중금속과 같은 환경분석, 그리고 최근에 급속히 개발되고 있는 특수 고분자소재의 기능에 영향을 주는 기능성분 분석으로 분류할 수 있다. 또한 폐 고분자소재의 재활용 측면에서도 무기성분 분석이 요구되고 있다.^{1,2}

지금까지 고분자소재 중의 무기성분의 분석에는 AAS, ICP-AES와 같은 용액화 분석법과 XRF 방법이 주로 이용되었다. 그러나 고분자소재를 용해시키기 위해서는 회화(ashing) 및 용해의 두 단계를 거쳐야 하며 이 과정은 시간과 노력이 많이 드는 것은 물론이고 미량 불순물의 분석에서 가장 우려되는 오염 및 손실의 위험성이 매우 높으며, 비파괴 분석측면에서 보면 XRF 방법이 있겠으나 이 역시 disc나 pellet 형태로 제작해야 되기 때문에 여전히 불순물의 오염 우려가 있고 분석감도가 떨어지는 단점을 극복해야 한다. 중성자방사화분석(neutron activation

analysis, NAA)의 경우 고분자 소재를 회화시키거나 용해시키지 않고도 비파괴로 그리고 고감도로 용이하게 분석이 가능하다. 더욱이 고분자소재의 주성분인 탄소, 수소, 산소, 질소 등의 핵적 특성(중성자 반응단면적, 감마선에너지, 반감기 등)을 고려할 때 NAA에서 매질에 의한 방해현상이 전혀 없기 때문에 가장 용이한 시료라고도 할 수 있다. 다만, NAA를



이길용

1984 서울산업대학교 화학과(학사)
1989 한양대학교 화학과(석사)
1999 충남대학교 화학과(박사)
1980~ 한국원자력연구소
1985 한국동력자원연구소
1992 한국자원연구소 지구환경연구부
1997~ "NAA를 이용한 플라스틱소재의 고정밀 무기분석법 개발" 과제 책임자



정용삼

1976 인하대학교 화학과(학사)
1978 인하대학교 화학과(석사)
1985 인하대학교 화학과(박사)
1985~ 한국원자력연구소 하나로이용연구단 방사화분석연구과제 책임연구원(과제책임자)
대검찰청/국립과학수사연구소 지문위원, 국제협력사업(RCA/IAEA) NAT Project Coordinator, 광운대, 서울여대 강사

Analysis of Inorganic Elements in Polymer Materials by NAA

한국자원연구소 지구환경연구부(KilYong Lee, Earth and Environmental Research Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Yusong, Taejon 305-350, Korea)

한국원자력연구소 하나로이용연구단(Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI, Yusong, Taejon 306-353, Korea)

이용하여 고분자소재 중의 미량 무기성분을 분석하는데 있어 문제점은 중성자 조사시에 고분자 사슬의 절단 및 산화반응 등으로 인하여 생성되는 기체압력에 의하여 시료용기가 파손될 수 있다는 것과, 중성자 조사용기의 크기(12 mm ϕ ×120 mm)가 제한되어 있기 때문에 시료의 크기를 알맞게 절단해야 하는데 이 과정은 절단기구에 의한 오염경로가 된다는 것이다.^{3,4}

본 고에서 다룰 내용은 NAA가 널리 알려진 분석방법이 아니기 때문에 이에 관한 기본적인 원리 및 특징들을 설명하고, NAA를 이용한 고분자소재중의 무기성분의 정량과정과 문제점 해결과정을 서술하였다. 특히 NAA에서 필수 재료인 중성자조사용 Rabbit (high density polyethylene, HDPE)과 시료용기(polypropylene, PP)를 제작하기 위해 최적의 원료소재를 선정하기 위한 NAA의 이용 예를 포함시켰다. 새로운 분석법을 적용함에 있어서 필수 과정 중의 하나는 분석방법을 검증하기 위한 표준물질의 적용이다. 실험당시 무기물 함량이 인증된 고분자소재를 구할 수 없었기 때문에, NAA면에서 고분자소재(C, H화합물)와 비교적 유사한 coal 표준물(NIST SRM 1632b)에 개발한 분석방법을 적용하였으며 결과는 인증 값들과 잘 일치함을 확인할 수 있었다. 다양한 고분자소재에 개발된 분석과정을 적용시킨 결과 30여 무기성분을 ppb급으로 분석할 수 있음이 확인되었다.

2. 중성자방사화분석법(NAA)의 원리

2.1 개요

NAA은 중성자에 분석대상시료를 조사시키고 시료 내에 함유되어 있는 안정원소와의 핵반응 산물인 인공 방사성핵종의 방사능을 측정함으로써 대상원소의 함량을 결정하는 핵 분석법이다. 이 방법은 오래 전부터 지질, 광물자원 중의 유용성분 및 지화학적 유용성분의 분석에 이용되어 왔으나 최근에 고순도 소재 분야와 환경측정 분야에서 극미량의 무기원소 분석에 이용도가 급격히 늘어나고 있는 추세에 있다.⁵⁻⁷ 최초의 인공 방사성핵종은 1934년 F. Joliot와 I. Curie에 의해서 만들어졌으며, 인공방사능을 최초로 분석에 이용한 사람은 1936년에 G. Hevesy와 H. Levi이었다. 또한 G. Hevesy는 최초로 방사성핵종을 추적자로 이용한 사람이기도 하며, 그는 이 위

대한 업적으로 노벨상을 받기도 하였다. 1960년대 이후 반도체소재와 컴퓨터산업이 발달함에 따라서 검출효율 및 분해능(resolution)이 현격히 향상된 Ge(Li), HPGe 검출기와 같은 감마선 측정장비 및 SPECTRAN (CANBERRA), GAMMA VISION (EG&G, ORTEC)과 같은 감마스펙트럼의 분석프로그램이 개발되어 약 50종 원소의 동시분석과 ppm 급 이하의 고감도 분석이 가능하게 되었다. 1970년대 이후 ICP-AES, AAS 그리고 질량분석법 등이 등장함에 따라서 이들과 상호 보완적으로 사용되었다. 이들 분석법들도 시료 및 원소에 따라서는 ng/g급 혹은 그 이하도 측정할 수 있게 되었고, 분석감도가 향상됨에 따라서 이제는 미량원소 분석에서의 문제는 검출기의 감도문제 보다는 극미량분석에서 가장 문제가 되고 있는 시료 준비 단계에서의 오염 및 손실에 대한 위험성으로 변화하게 되었다. NAA는 다른 분석법에 비하여 시료 전처리가 매우 간단하기 때문에, 다음과 같은 몇 가지 장점들이 있다. 첫 번째, 소형의 귀중한 고고학 시료, 돌, 씨앗, 난용성 특수소재 혹은 동식물의 조직들을 분해하지 않고 직접 분석할 수 있기 때문에 분석이 끝난 시료는 다른 여러 연구 및 분석에 다시 이용될 수 있다는 것이며, 두 번째, 미량분석에서 커다란 오차 원인의 하나가 되고 있는 미량성분의 손실과 오염을 최소화할 수 있다는 것이다. 일반 분석법들은 시료 물질을 미세 분말로 만들거나 혹은 용융, 용해시켜 알맞은 용액으로 만들어야만 한다. 또 다른 방법들에서는 표면 처리가 필요하기도 하다. 이에 비하여 NAA에서는 암석, 소재와 같은 단단한 물질들의 표면을 손상시키지 않고 직접 조사시키고 측정할 수 있다. 세 번째 중요한 장점은, 검정 과정이 단순하고 정확성이 높다는 것이다. 시료의 방사화를 위해 사용되는 중성자 및 측정되는 감마선이 하전입자나 X-선과 달리 시료매질을 거의 완전히 투과하므로 매질에 의한 방해 효과를 거의 무시할 수 있기 때문이다. 따라서 분석시료와 표준시료의 매트릭스가 같아야 하는 대부분의 다른 분석법에 비하면, 다양한 매트릭스를 가진 시료들에 광범위하게 사용될 수 있다. 더욱이 NAA는 표준시료가 필요 없는 절대분석이 가능하다는 장점도 가지고 있다. 네 번째 장점으로서는, 시료의 분석과는 직접적인 관련이 없을 수도 있으나, 방사화된 특정 핵종은 자연계에 존재하지 않는 인공 핵종으로서 대상원소와 화학적으로는 동일한 특성을 가지므로 이들 원소의 추적에 매

우 정확하게 이용될 수 있다. 또한 미량분석에서 분석결과와 정확도는 여러 가지 다른 분석법을 이용해 야만 조사 가능하며, 이러한 교차검사는 사용되는 분석법의 원리가 다를수록 확인이 더욱 정확해진다. NAA에서 사용하는 핵반응은 이러한 관점에서 전자 계도의 신호를 이용하는 다른 분석법과는 전혀 다른 특징을 가진다. 고감도, 낮은 오염위험성, 간단한 시료준비, 검정의 용이성, 그리고 핵반응을 이용하는 특징 때문에 NAA는 비교분석에 가장 빈번히 사용되고 있다.⁸⁻¹²

NAA에서의 필수 장비는 중성자원(neutron source)과 감마선검출기이며 PC와 같은 기본장비들이다. 방사화시키는데 필요한 중성자원으로 원자로(HANARO, 한국원자력 연구소)를 이용하였고, 방사성 핵종으로부터 방출되는 감마선의 측정에는 HPGe 반도체검출기(EG & G, ORTEC, USA)와 MCA(Multi Channel Analyzer)를 이용하였다.

2.2 기본 식

중성자에 분석시료를 조사할 때 시료내 표적핵(target nuclides)과 중성자와의 반응률(R)은 아래 식 (1)에서와 같이 표적핵의 수(n)와 중성자선속밀도(Φ) 그리고 중성자에 대한 표적핵의 반응단면적(σ)의 수식으로 나타내어진다.

$$R = n\Phi\sigma \quad (1)$$

여기에서 표적핵의 수는 $n = \frac{W}{M}\theta N_A$ 이며, M 과 θ 는 각각 표적핵의 원자량과 자연존재비이고 N_A 는 아보가드로수이다. 또한 위 반응식에서의 생성물인 방사성핵종(radioactive nuclide)의 방사능은 아래의 식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$A = \frac{N_A W \theta}{M} \Phi \sigma (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_c} \quad (2)$$

여기서,

A : activity of radionuclide

N_A : Avogadro's number(6.023×10^{23} atoms/mole)

W : weight of an element irradiated, in gram

θ : natural abundance of target nuclide

M : atomic weight of the element

σ : nuclear reaction cross section in cm^2
($1\text{b} = 10^{-24} \text{cm}^2$)

Φ : flux of neutrons($n \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

λ : decay constant($\ln 2/T$) of the radionuclide

T : half life of radionuclide produced

t_i : irradiation time

t_c : cooling time

위 식에서와 같이, 생성된 방사성핵종의 방사능은 표적핵의 수가 많을수록 그리고 중성자의 수가 많을수록 증가하게 될 것이다. 또한 표적핵이 중성자와 반응을 잘 일으킬수록 방사능의 세기는 증가하게 될 것이다. 이와 같이 생성핵종의 방사능의 세기는 표적핵의 수, 중성자의 수 및 이들간의 반응 특성에 관계됨을 알 수 있다. 구하고자 하는 성분의 무게(W)는 다음 식 (3)과 같다.

$$W = \frac{AM}{N_A \theta \Phi \sigma S D} \quad (3)$$

여기서, S (saturation factor)와 D (decay factor)는 각각 $(1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_c}$ 로 생성핵종의 붕괴상수(λ , decay constant), 중성자 조사시간(t_i)과 냉각시간(t_c , 중성자 조사를 끝낸 시각부터 측정시작 시각까지의 시간)의 함수이다. NAA에서 분석성분의 함량이 대부분 ppm(parts per million)급 이하이므로, 분석성분의 무게(W)로부터 시료내의 분석성분의 농도는 식 (4)와 같이 표기할 수 있다.

$$C(\text{ppm}) = \frac{W}{W_{\text{sample}}} \times 10^6 \quad (4)$$

위의 식 (3)과 (4)에서 N_A 는 상수, θ , σ , M 은 표적핵의 핵적자료, λ 는 생성핵종의 핵적자료이다. 실험 조건들은 W_{sample} , t_i , t_c 들이다. 실험적으로 측정해야 될 항들은 A , Φ 로서 이들의 측정을 위해서는 감마선 측정장비 및 중성자 선속 측정용 표준물이 필요하게 된다.

NAA는 성분의 함량결정 방법에 따라서 두 가지로 구분할 수 있으며, 위의 식 (1)~(4)에서 볼 수 있는 것과 같이, 중성자선속(Φ)을 알고 있다면 표준시료를 사용하지 않고도 동시에 여러 성분에 대한 절대분석이 가능하게 된다. 이러한 절대분석법(absolute method)은 여타 분석에서는 거의 불가능한 NAA의 독특한 장점이기도 하다. 만일 표준시료를 분석대상시료와 동시에 중성자 조사하면 중성자 선속을 몰라도 상대적인 방사능의 세기로부터 함량

을 결정할 수 있다. 이러한 표준시료이용 방법을 NAA에서는 비교법(relative method)이라 하며 아래의 식 (5)를 이용하여 분석대상성분의 함량을 결정할 수 있다.

$$W = W_0 \frac{AD_0}{A_0 D} \quad (5)$$

여기서 기호들은 식 (3)에서와 같고, 아래첨자 "0"는 표준시료내의 대상성분을 나타낸다. 식 (3)과 (5)에서 알 수 있는 것과 같이 절대분석법에서는 중성자선속을 측정하여 동시에 여러 성분을 분석할 수 있어 실험이 간단하나 핵자료의 오차가 분석결과에 영향을 줄 수 있는 단점이 있다. 비교법은 핵자료와 중성자 조사조건의 오차가 무시되어 비교적 정확한 결과를 얻을 수 있으나, 분석하고자 하는 성분이 알맞게 함유되어 있는 표준시료를 구입하거나 제작해야 만하며 이 과정은 매우 정교한 기술과 복잡한 과정이므로 절대분석보다 더 큰 오차를 유발할 수도 있기 때문에 대상성분에 따라서 적절히 선택하여 상호보완적으로 사용하는 것이 바람직하다.

2.3 중성자선속(Neutron Flux) 측정

중성자원으로 사용한 HANARO(Hi-flux Advanced Neutron Application Reactor)는 한국원자력연구소에 설치된 다목적 연구용 원자로로서 NAA에 이용할 수 있는 조사 시설은 세 개의 PTS(Pneumatic Transfer System)로 구성되어 있다. 이 PTS는 공기압으로 시료를 이송하며, 시료를 전산프로그램에 의해 자동으로 중성자 조사, 냉각, 계측을 실시할 수 있게 된 2개의 자동 이송장치와 1개의 수동 이송장치가 설치되어 있다. 자동 이송장치 중 하나는 조사관 내부에 1 mm 두께의 카드뮴 판을 씌워 0.05 eV 이하의 에너지를 차단하여 열중성자비를 낮춘 열외중성자 방사화분석(epithermal NAA)용이다.

중성자선속밀도는 시료조사 위치와 원자로의 가동 조건에 따라서 달라질 수 있으므로 각 PTS에서의 열중성자선속(thermal neutron flux), 열외중성자선속(epithermal neutron flux) 및 속중성자선속(fast neutron flux)을 각각 측정하였다. 열중성자와 열외중성자선속을 측정하기 위한 선속모니터로서 Au/Al alloy wire(0.112% Au, R/X Reactor Experiment Inc., USA)와 Co/Al alloy wire(1% Co, Degussa, Germany) 및 Zr wire(99.98% Zr, R/X Reactor Experiment Inc., USA)를 사용하였으며,

속중성자선속을 측정하기 위하여 Ni wire(99.99% Ni, R/X Reactor Experiment Inc., USA)를 사용하였다.

네 종류의 선속모니터들이 중성자 조사된 후 생성된 핵종의 방사능은 잘 알려져 있는 방사화식 (6)과 같으며, 이식으로부터 중성자 선속, Φ 를 (7)식으로 계산하게 된다. 생성핵종의 방사능, A 는 감마선 측정장치를 이용하여 얻을 수 있고, 다른 항들은 핵적자료 및 실험조건이다.

$$A = \sigma \Phi n SD \quad (6)$$

$$\Phi = \frac{A}{\sigma n SD} \quad (7)$$

여기서, $n = \frac{W}{M} \theta N_A$ 이다.

식 (7)을 이용하면, 속중성자선속 모니터로 사용한 Ni로부터, $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$ 핵반응을 이용하여 중성자에너지 8 MeV 영역의 선속밀도를 계산할 수 있다. 열 및 열외중성자선속의 경우는 두 개의 선속모니터를 이용하여 다음의 G. Edtmann의 식 (8)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$A = (\sigma_t \Phi_t + \sigma_e \Phi_e) n SD \quad (8)$$

아래 첨자 t, e 는 각각 열중성자와 열외중성자를 의미한다. 선속모니터로 Au와 Co를 사용할 경우 열중성자와 열외중성자의 선속은 아래의 식 (9)와 (10)으로부터 구할 수 있다.

$$\Phi_t = \frac{1}{\sigma_t, Au} \left(\frac{A_{Au}}{n_{Au} S_{Au} D_{Au}} - \Phi_e \sigma_e, Au \right) \quad (9)$$

$$\Phi_e = \frac{1}{\sigma_e, Co} \left(\frac{A_{Co}}{n_{Co} S_{Co} D_{Co}} - \Phi_t \sigma_t, Co \right) \quad (10)$$

식 (9)와 (10)으로부터 선속비(R : flux ratio), $\frac{\Phi_t}{\Phi_e}$ 는 아래의 식 (11)로 계산할 수 있다.

$$R = \frac{\Phi_t}{\Phi_e} = \frac{A_{Co} C_{Au} \sigma_e, Au - A_{Au} C_{Co} \sigma_e, Co}{A_{Au} C_{Co} \sigma_t, Co - A_{Co} C_{Au} \sigma_t, Au} \quad (11)$$

여기서, $C = nSD$ 이다.

위의 식 (6)~(11)에서 볼 수 있는 것과 같이 원

표 1. Nuclear Data of Monitors Used for the Determination of the Neutron Flux

Monitor	Reaction	M	θ (%)	σ_t	σ_e	T	E_γ
Au	$^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$	196.97	100	98.65	1550	2.30d	411.8
Co	$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	58.93	100	37.13	74.0	5.2714y	1332.5
Zr	$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$	91.22	17.28	0.0499	0.23	64.02d	756.74
	$^{96}\text{Zr}(n,\gamma)^{97}\text{Zr}$	91.22	2.76	0.0229	5.3	16.9h	743.36
Ni	$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$	58.71	68.3	0.113 (Fast σ)		70.82d	810.7

M: atomic weight, θ : natural abundance, σ_t : thermal, cross-section(10^{-24} cm²), σ_e : epithermal, cross-section(10^{-24} cm²), T: half life (h=hour, d=day, y=year), E_γ : γ -ray energy(keV).

표 2. Neutron Fluxes of Three PTS in HANARO

PTS	Thermal neutron $\times 10^{13}$	Epithermal neutron $\times 10^{10}$	Fast neutron $\times 10^{10}$
Manual	7.61 \pm 0.91	31.2 \pm 16.6	76.6 \pm 8.1
Auto	17.7 \pm 1.6	7.69 \pm 1.36	3.26 \pm 0.12
Cd-L	0.0824 \pm 0.0242	4.31 \pm 1.86	0.393 \pm 0.027

자료의 시료조사 위치에서의 열중성자 및 열외중성자 그리고 속중성자의 선속밀도는 생성되는 핵종의 방사능의 세기를 측정하고, 필요한 핵적자료로부터 계산할 수 있으나 핵종에 따라서 민감한 중성자의 에너지가 다르고 핵적자료의 정확성이 다르므로 정확한 중성자 선속을 측정하기 위해서는 사용하고자 하는 표적핵의 핵적자료를 충분히 검토하여야 할 것이다. 아래 표 1에 중성자선속 계산에 사용한 모니터들의 핵적자료를 수록하였다. 중성자선속 측정 실험은 각 조사 공에서 2분간 중성자 조사시키는 실험을 매시간마다 6회 반복하여 시간에 따른 중성자 선속의 안정도를 함께 조사하였다. 표 2는 표 1의 선속모니터를 이용하여 계산한 세 PTS에서의 중성자 선속들이다. 중성자 선속은 NAA에서의 핵 반응물과 비례하기 때문에 이것의 측정 정확도는 곧 분석의 정확도에 영향을 줄 수 있기 때문에 중성자 선속의 정확한 측정이 매우 중요하다. 실제로는 시료의 형태와 조사시의 원자로 작동조건에 영향을 받기 때문에 실제시료와 함께 중성자선속 측정용 모니터를 중성자에 조사시키는 것이 일반적인 방법이다.

2.4 분석조건 결정

단반감기 핵종은 단시간의 조사로도 방사능이 포화되므로 핵종간 분석간섭효과가 크게 나타날 수 있다. 그러므로 매질내의 주성분에 의한 간섭 및 분석 원소들간의 피크 중첩에 의한 분석간섭 영향을 피해야 한다. 흔히 관찰되는 단반감기 핵종을 생성하는

원소는 Al, Ca, Mg, Mn, Ti가 있으나 Ca, Ti의 경우는 단반감기 핵종을 생성하는 표적핵종의 자연존재비가 작고, Mg은 중성자 반응단면적이 적어 매질에 의한 분석방해 영향이 크지는 않다. 그러나 Al과 Mn은 자연존재비가 100%이며 또한 방출하는 감마선도 Al의 경우는 100%이며 Mn의 경우는 98.87%로서 매우 높으므로 단반감기 핵종 분석시 매질에 의한 분석간섭이 가장 크게 작용한다. Al의 경우는 반감기가 2분 정도이므로 반감기가 Al보다 긴 핵종들의 경우 Al의 방사능이 감소된 후에 측정이 가능하나 Mn은 반감기가 약 2.6시간으로 길어 단반감기 핵종 분석시 주 방해핵종으로 작용한다. 그러므로 분석 원소의 최적 분석감도를 얻기 위해서 주 방해핵종의 간섭 영향을 최소화시키는 실험조건을 잡아야 한다.

최적 실험조건을 도출하기 위하여 각 성분의 핵자료와 HANARO의 중성자선속 특성을 이용하여 단반감기 핵종들의 중성자조사 시간에 따른 방사능 세기와 냉각 시간에 따른 감소하는 양을 구하고, 분석 핵종에 대한 간섭핵종의 방사능비가 최소가 되는 조건을 구하는 전산프로그램을 만들었다. 이 프로그램을 이용하여 분석핵종의 양과 간섭핵종의 양에 따라 최적의 중성자 조사시간과 방사능 감소시간을 계산하여 분석감도를 극대화시킬 수 있는 측정조건을 구하였다. 표 3은 분석에 적용한 고분자소재에서 빈번히 관찰되는 33개의 무기성분의 분석을 위한 최적 실험조건이다. 그림 1은 대상소재 중의 하나인 어린 이용 완구제품으로부터 각 조건에서 얻어진 감마선 스펙트럼과 대표적인 핵종을 나타내었다.

3. 고분자소재 분석

3.1 시료의 전처리

먼저 시료절단 중의 무기성분의 오염을 방지하기

표 3. Optimum Condition for Inorganic Elements in Polymer Materials

Weight	T_{irrad}	T_{cool}	T_{count}	Nuclides
5 g	1 m	5 min	500s	^{28}Al , ^{51}Ti , ^{27}Mg , ^{52}V , ^{66}Cu
		120 min	500s	^{56}Mn , ^{49}Ca , ^{38}Cl
10 g	30 m	2 day	2,000s	^{24}Na , ^{76}As , ^{99}Mo , ^{82}Br , ^{140}La , ^{198}Au , ^{42}K , ^{153}Sm , ^{187}W , ^{72}Ga , ^{115}Cd
			4,000s	^{124}Sb , ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{181}Hf , ^{203}Hg , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{134}Cs , ^{152}Eu , ^{131}Ba , ^{46}Sc , ^{141}Ce , ^{86}Rb , $^{233}\text{Pa}(\text{Th})$
		20 day	4,000s	

* T_{irrad} , T_{cool} , T_{count} are irradiation, cooling and counting time, respectively.

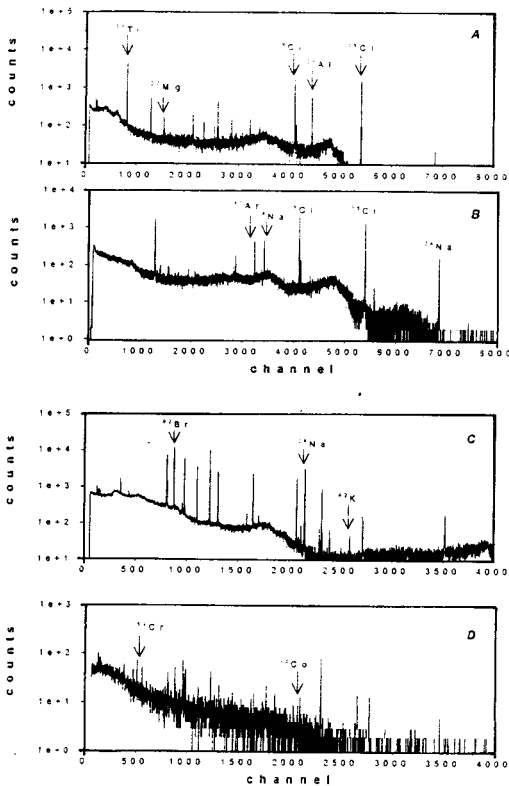


그림 1. Gamma-ray spectra of polymer Toy-1 by short and long irradiation. Sample weight=5 g for A, B and 10 g for C, D. Irradiation time=1 min for A, B and 30 min for C, D. Cooling time=5 min for A, 120 min for B, and 2day for C, and 20 day for D.

위하여, 생체시료 분석에서 빈번히 이용되는 액체질소를 이용한 냉동-파쇄 방법을 적용한 결과 칼이나 가위 등 금속기구를 전혀 사용하지 않고도 용이하게

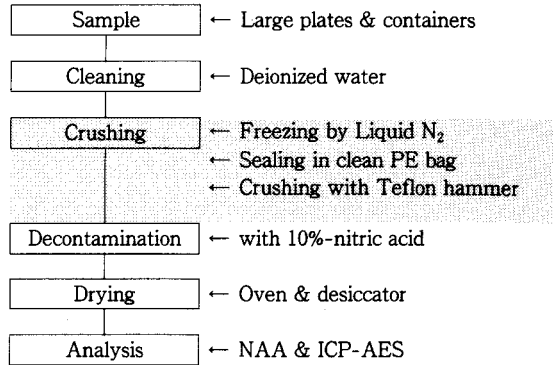


그림 2. Flow chart for the preparation of large plastic samples.

잘게 부술 수 있었다. 두 번째 문제인 중성자 조사 시 용기의 파손을 방지하기 위하여, 시료용기 상단에 작은 구멍($\phi < 0.1 \text{ mm}$)을 만들어 줌으로써 중성자 조사시에 시료 자체에서 발생하는 기체(수소, 메탄가스 등)에 의한 용기파손 문제를 해결할 수 있었다. 중성자 선속 측정용 모니터는 Au(gold-aluminum alloy wire : 0.1274% of gold, Degusa, FRG)와 Co(cobalt-aluminum alloy wire : 0.0925% cobalt, Degusa, FRG)로서 시료용기의 양옆에 부착하고 중성자 조사 용기(HDPE rabbit)에 넣었다. 시료 전처리 과정을 그림 2에 나타내었다.

3.2 중성자 조사 및 감마선 측정

시료들의 중성자 조사는 HANARO의 PTS 설비를 이용하였으며, 실험시의 열 및 열외중성자선속밀도는 각각 1.8×10^{13} 과 $7.5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 이었다. 단반감기 핵종의 분석을 위한 시료는 1분간 중성자 조사하였고, 중, 장반감기 핵종분석용 시료는 30분간 중성자 조사하였다. 단반감기 핵종의 분석감도 및 분석성분을 최대화하기 위하여 중성자 조사후 5분, 120분의 2회를 반복 측정하여 성분별 최적 냉각조건을 구하였다. 중반감기 핵종의 경우는 중성자 조사 2일후에 시료를 측정하여 감마선 스펙트럼을 얻었으며, 20일간 방치하여 장반감기 핵종을 소멸시킨 후 장반감기 핵종의 감마선 스펙트럼을 얻었다. 감마선 스펙트럼은 HPGc 검출기(에너지분해능 : 1.7 keV, 계측효율 : 25%)를 이용하였으며, 측정시간은 그림의 분석조건과 같이 단반감기 핵종의 경우 500초, 중반감기 핵종은 2,000초, 그리고 장반감기 핵종은 4,000초였다.

3.3 함량 결정

감마선 스펙트럼의 처리 및 분석은 Gamma Vi-

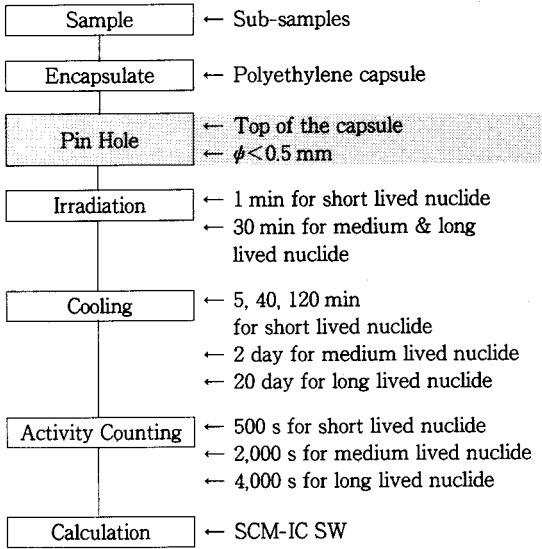


그림 3. Flow chart of NAA for the analysis of plastic materials.

표 4. Analytical Results of a SRM, NIST 1632b Coal (unit : ppm)

Element	NIST	This	Uncertainty(%)
Al, %	0.86±0.02	0.90±0.04	5.2
Ca, %	0.20±0.01	0.21±0.01	3.3
Fe, %	0.76±0.05	0.77±0.08	1.2
K, %	0.075±0.003	0.076±0.005	1.1
Na, %	0.052±0.001	0.053±0.002	2.3
Ti, %	0.045±0.002	0.046±0.002	2.1
As	3.7±0.1	3.9±0.1	3.4
Ba	68±2	69±4	2.7
Co	2.3±0.2	2.3±0.1	2.1
Mn	12±1	13±1	2.2
Rb	5.1±0.1	5.4±0.3	6.5
Th	1.3±0.1	1.4±0.2	6.2
U	0.44±0.01	0.48±0.08	10
Zn	12±1	13±2	5.5
Sb	0.24	0.25±0.02	2.1
Br	17	18±2	5.8
Ce	9	9.7±1.1	8.1
Cs	0.44	0.46±0.03	4.9
Cl	1300	130±16	1.7
Cr	11	12±2	8.3
Eu	0.17	0.18±0.02	7.4
Hf	0.43	0.47±0.04	10
La	5.1	5.4±0.5	5.6
Sm	0.87	0.90±0.09	2.9
Sc	1.9	1.9±0.3	1.2
Sr	100	110±23	11
V	14	16±2	13

sion(EG & G ORTEC Inc., USA)을 사용하였다. 시료에 함유되어 있는 무기 불순물들의 함량은 분석방해 보정이 포함되어 있는 단일비교체법(SCM-IF, 절대분석법)을 이용하였다. 그림 3에 플라스틱소재의 NAA분석과정을 나타내었다.

3.4 결과 및 논의

표 4에 NIST 1632b coal 표준시료의 NAA 분석 결과를 나타내었다. 분석된 27개 성분 중 Sr과 V을 제외하고는 공인 값과 10% 미만의 편차 내에서 일치함을 확인할 수 있었다. 표 5에는 중성자 조사용 Rabbit을 제작하기 위하여 수집한 7종류의 HDPE 후보소재들에 대한 분석 결과들을 나타내었다.

표 6은 NAA에서 분석시료를 넣을 PP 용기의 후보소재들에 대한 분석결과이다. 이들 후보소재들은 1차적으로 용융지수, 분자량, 강도 등과 같은 물성자료를 검토하여 선정한 소재들이며, 분석 대상 성분들은 중성자와의 핵반응에 의하여 NAA에서 문제가 될 수 있는 원소들이다. 각 후보소재들의 물성자료와 위의 성분별 함량결과로부터 중성자 조사용 Rabbit은 New-1, New-2, New-5 소재를, 그리고 시료 용기는 PP1, PP2, PP4, 소재를 2차로 선정하고 50개씩 제작하여 중성자 조사실험을 예비수행한 결과 최종적으로는 Rabbit용으로는 New-1 HDPE소재를, 시료용기를 위해서는 PP4를 선정할 수 있었다. 이와 같이 특수목적으로 이용되는 고분자소재의 경우, 소재 자체의 물리화학적 특성뿐만 아니라 미량의 무기성분들도 정확한 자료가 필요하다.

4. 결 론

고분자 제품중의 극미량 무기성분의 정밀분석에 개선된 NAA를 적용한 결과 ppt~% 범위의 다양한 무기 성분들을 간단한 전처리만으로 수반하여 정확하게 분석할 수 있음을 확인하였다. NAA의 비파괴, 고감도분석 특징은 극미량분석에서 가장 큰 문제인 시료처리 과정의 복잡성과 이에 따른 분석의 부정확도 문제를 해결할 수 있어 고분자소재와 같은 난용성 고체물질 중의 극미량 무기성분의 분석에 매우 적합함은 물론 다른 무기분석법의 정확도를 판단할 수 있는 지표분석으로 사용될 수도 있을 것이다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되고 있음.

표 5. Analytical Results of Candidate HDPE for Irradiation Rabbit

(unit : ppm)

Element	Old	New-1	New-2	New-3	New-4	New-5	New-6	New-7
Ca*	220	150	160	130	300	130	160	140
Mg	140	110	110	23	26	17	15	20
Al	74	76	52	13	23	71	70	100
Ti	6.1	4.1	5.2	9.4	13	2.4	2.5	3.5
Na	1.3	0.20	0.43	0.13	0.92	0.43	0.12	0.41
Fe	2.3	1.5	<0.75	0.52	0.81	2.2	0.92	2.2
Zn	0.060	<0.034	0.11	<0.030	0.055	0.091	<0.050	<0.053
Cl	38	100	79	140	140	89	80	93
Mn	017	<0.006	<0.006	<0.006	0.010	0.0094	<0.006	<0.010
As	0.0005	<0.0007	0.0007	<0.0003	<0.0004	0.0038	<0.0003	0.0028
Br	0.0090	<0.0024	0.003	0.0030	0.051	0.0055	0.0029	0.0039
Sb	0.0031	<0.0011	0.0029	0.0044	0.055	0.0014	0.0022	0.0009
La	0.010	<0.0002	<0.0001	<0.0001	0.00072	0.0005	<0.0001	0.0002
Cr	0.31	0.021	0.020	0.0052	0.012	<0.015	0.013	0.026
Hf	0.0007	<0.0007	<0.0007	<0.0004	<0.0008	<0.001	<0.0010	0.0022
Co	0.0043	0.0092	0.0086	0.0028	0.0034	0.0043	0.0022	0.0069
Eu	<0.010	<0.020	0.0017	<0.0008	<0.0003	0.0016	0.0027	0.0021
Sc	<0.0001	<0.0001	0.00023	0.00007	0.00005	0.0001	0.00013	<0.0001
Ce	0.050	0.0095	<0.0059	<0.0028	<0.0028	0.012	<0.0086	<0.011
Sm	0.00007	0.00023	<0.0001	0.00013	0.00006	0.0002	<0.0001	0.0002

표 6. Trace Elements in Various Polypropylene Pellets by INAA

(unit : ppm)

Element	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
Ca*	150	89	120	15	440
Mg	<5	64	100	62	5.3
Al	35	25	72	58	63
Ti	4.0	14	36	<0.67	68
Na	0.19	0.039	78	0.21	5.3
Fe	4.6	<0.79	<3.7	<0.76	<0.51
Zn	0.13	<0.047	<0.25	0.17	<0.048
Mn	0.0075	<0.003	<0.006	<0.006	0.034
V	<0.002	<0.002	<0.004	<0.003	<0.007
Cu	<0.18	<0.21	<0.005	<0.2	<0.05
As	0.00543	0.0043	0.0077	<0.001	0.01
Cr	0.11	0.013	0.12	<0.01	0.14
Co	0.0039	0.0041	0.007	<0.002	<0.001
Cl	60	25	73	23	140
K	<0.23	<2.3	<1.9	2.9	0.55
Br	0.012	<0.03	<0.002	<0.003	0.013
Sb	0.0067	0.0047	<0.005	0.0014	0.0024
La	0.00044	<0.00009	<0.0007	<0.0001	0.0011
Cs	0.0043	<0.003	<0.01	0.004	<0.003
Eu	<0.0003	0.0013	<0.002	0.0022	<0.002
Sc	<0.00008	<0.00008	<0.0003	0.00014	0.00009
Au(ppt)	65	31	<50	180	0.079

참 고 문 헌

1. P. Bode, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **167**, 361 (1993).
2. E. W. Haas, H. Schnabel, R. Hofmann, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **168**, 403 (1993).
3. M.Kobayashi, *J. Poly. Sci.*, **17**, 293 (1979).
4. G. E. Aardsma, P. Jagam, and J. J. Simpson, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **111**, 111 (1986).
5. S. J. Parry, "Activation Spectrometry in Chemical Analysis", p. 196, John Wiley and Sons, Inc., 1991.
6. R. Caletka, R. Hausbek, and V. Krivan, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **120**, 319 (1988).
7. IAEA-TECDOC-564, Practical Aspects of Operating a NAA Laboratory, IAEA, Vienna, 20 (1990).
8. G. Erdtman and H. Petri, "Nuclear Activation Analysis", ed. by Philip J. Elving, p. 422, John Wiley and Sons, Inc., 1986.
9. R. Zeisler and V. P. Guinn, "Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences", p. 1, Humana Press-Clifton, 1989.
10. R. Zeisler and V. P. Guinn, "Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences", p. 671, Humana Press-Clifton, 1989.
11. A. Wyttenbach, S. Bajo, and L. Tobler, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **114**, 137 (1987).
12. G. Kennedy and A. Fowler, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **78**, 165 (1983).