

## 방사성탄소 연대측정을 위한 벤젠합성법 연구

김낙배 · 우형주<sup>†</sup> · 홍 완 · 조수영  
한국자원연구소 방사화분석연구그룹  
(1992. 1. 10 접수)

### A Study on Benzene Synthesis for the Radiocarbon Dating

Nak Bae Kim, Hyung Joo Woo<sup>†</sup>, Wan Hong, Soo Young Cho

Activation Analysis Research Group, Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejeon, 305-350, Korea

(Received Jan. 10, 1992)

**요 약.** 벤젠합성장치를 제작하여 액체섬광계수법을 이용한 방사성탄소 연대측정 시료인 목재, 목탄, 패류, 토양 등의 시료의 처리에 이용하였다. 이산화탄소, 아세틸렌의 생성 및 최종적으로 얻어지는 벤젠으로 이어지는 합성과정별 실험조건을 최적화하였다. 본 벤젠합성기를 이용함으로써 유기 시료의 경우, 15시간의 합성을 통하여 탄산칼슘 기준으로 85% 이상의 합성수율을 얻을 수 있었다. 합성된 벤젠의 순도는 GC/MS 측정결과 99.9% 이상이었다.

**ABSTRACT.** A benzene synthesizer was manufactured and has been used for the treatment of the various samples such as wood, charcoal, shell and soil for radiocarbon dating using liquid scintillation counter. The experimental conditions were optimized in each successive step of the synthesis of carbon dioxide, acetylene and the final product of benzene. Fifteen hours operation of the benzene synthesizer leads to product yields consistently in excess of 85% based on the content of calcium carbonate for the organic samples. Purity of the synthesized benzene was measured to be more than 99.9% by GC/MS.

#### 1. 서 론

대표적인 연대측정방법 중의 하나인 방사성탄소 연대측정법(radiocarbon dating)은 유기 및 무기시료의 수만년대에 걸친 연대측정에 이용되며 이미 외국에서는 많은 연구가 거듭되어 실용화단계에 접어든지 오래이다. 방사성탄소 연대측정의 방법에는 액체섬광계수법, 기체비례계수법, 그리고 가속기 질량분석법 등이 있는데, 이 중 액체섬광계수법은 분석비용이 상대적으로 저렴하고 백그라운드가 낮으며 계수기의 안정성이 좋아 가장 널리 사용되고 있는 방법이다<sup>1</sup>. Table 1에 현재 방사성탄소 연대측정을 수행하고 있는 각국의 기관들 중, 액체섬광계수법을 이용하는 기관의 수와 기체비례계수법을 이용하는 기관의 수를 비교하였다<sup>2</sup>.

Table 1. Comparison of LSC with gas proportional counter.

total Lab.	47
% fraction of Lab. with LSC	85
average number of LSC in these Lab.	1.5
% fraction of Lab. with only LSC	70
% fraction Lab. with gas counter	30
% fraction of Lab. with LSC and gas counter	15

액체섬광계수법을 위한 시료의 형태로는 벤젠, 알코올, 톨루엔 등이 있으나 현재는 거의가 벤젠을 이용하고 있다. 알코올은 계측시에 계측효율을 저하시키는

퀸칭(quenching)효과가 커서 계측에 많은 문제점이 있으므로 초기에 잠시 시도되다가 곧 사용하지 않게 되었고 톨루엔 합성법<sup>3</sup>은 그 후에 개발되어 한동안 사용되었다. 그러나 톨루엔은 합성에 많은 어려움이 따라 연대측정에 있어서의 액체섬광계수법 발전에 큰 걸림돌로 작용하여 왔다. 그러나 이러한 시료 준비상의 어려움은 1960년 Tamers<sup>4</sup>가 벤젠 합성법을 개발함으로써 해결되었고 그 후 액체섬광계수법은 꾸준히 개발되어 현재 가장 대표적인 방법이 되었다.

시료를 벤젠으로 변환시키는 과정의 합성 수율은 시료의 손실에 관계되는 문제일 뿐 아니라 계측시의 정확도에도 관계되는 중요한 요인이다. 벤젠합성수율이 낮으면 시료의 동위체 효과(isotope effect)가 커지기 때문이다. 동위체 효과란 한 물질이 화학적 반응에 의해 다른 물질로 바뀌는 과정에서 그 반응속도가 무게가 다른 동위체들 중 어느 한쪽에 대해 선택적으로 빨라. 처음의 물질과 새로이 생성된 물질의 동위체 구성비가 서로 달라지는 효과이다. 연대측정의 경우 탄소원소 중의 방사성동위원소인  $^{14}\text{C}$ 의 존재비를 계측하여 연대를 계산하므로 동위체효과는 계측결과에 오차를 유발한다. 따라서 시료의 벤젠합성 수율은 계측결과의 정확도에 직접적으로 관계되는 요인이 되며, 수율이 100%에 가까우면 벤젠합성시의 동위체 효과는 거의 무시할 수 있다.

본 연구에서는 목재, 폐류, 목탄, 석탄, 토양 등의 시료를 고순도 벤젠으로 합성하기 위한 벤젠합성시스템을 제작하였으며, 벤젠합성수율 극대화 및 합성 소오 시간 단축을 위한 최적 조건에 관해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료의 전처리

본 실험에서 실시한 전처리법은 주로 Matsumoto<sup>5</sup> 등의 방법에 근거한 것이다. 본 연구에서는 주로 폐류 등의 탄산칼슘시료와 목재시료를 대상으로 하였으며 실험에서 사용한 모든 물은 용존 이산화탄소를 제거하기 위해 증류수를 끓여서 사용하였다.

#### 2.1.1. 탄산칼슘시료

폐류시료 약 30g을 2% 염산 200ml에 담고 약 2분간 방치하여, 시료 질량의 10% 가량을 녹여 제거하였다. 표면을 녹여낸 시료는 물로 수 차례 행군 다음 건조기에서 건조시켰다. 이들을 다시 진공 중에서 알코올 램프로 2시간 동안 가열하여 시료내의 유기물을 분해

시키고 미량기체를 제거하였다. 이 과정을 생략하면 이산화탄소 발생시 많은 거품이 발생하여 벤젠합성기를 오염시킨다. 이렇게 하여 23.5g의 시료를 얻었다.

#### 2.1.2. 목탄시료

목탄은 대개 토양 속에서 채취되므로 유기물의 혼입이 많다. 그런 경우는 잘 건조시켜 분쇄한 다음, 물에 담가 떠오르는 것을 분리, 제거한 후 나머지를 모아 2%의 NaOH 용액에 넣고 가열한다. 이때 NaOH 용액은 시료의 불순물이 녹아 나와 갈색으로 변한다. 그러면 용액을 새것으로 바꾸고 용액의 색깔이 더 이상 갈색으로 되지 않을 때까지 반복해서 가열한다. 그러나 이러한 과정은 시간이 많이 걸리는 작업이므로 일상 분석에서는 1~2회 정도로 충분하다. 이렇게 처리한 시료를 진한 질산에 넣고 1시간 동안 가열한 다음, 6N 질산용액으로 바꾸고 하룻밤 동안 방치한 후 물로 세척하여 건조시킨다.

#### 2.1.3. 목재 및 토양시료

목재시료 중 시료로서 가장 적합한(시료의 연대를 가장 잘 대표하는) 부분은 셀룰로스이다. 그외의 유기물 및 무기물을 제거하기 위하여 다음과 같은 과정을 수행하였다.

목재시료 약 20g을 취하여 2%의 NaOH 용액에 넣고 목탄시료의 경우와 같이 용액이 갈색이 되지 않을 때까지 용액을 바꾸면서 가열하였다. 이를 다시 2% 염산에 넣어 중화시킨 다음, 물로 세척하고 건조시켰다. 그러나 일상분석에서는 염산 처리만으로도 충분하다. 건조된 목재시료는 400℃에서 2시간 동안 진공건류하여 목탄으로 만들었다. 이렇게 얻은 목탄은 5.4g이었다.

이 이외의 토양시료의 경우는 실뿌리 등 혼입물을 제거해 낸 다음, 10%의 염산으로 처리하고 물로 세척한 후 건조시키면 된다.

## 2.2. 벤젠합성

### 2.2.1. 벤젠합성기

Figure 1에 자체 제작한 벤젠합성기를 나타내었다. 이 벤젠합성기의 전체 크기는 가로 2.8m, 세로 2m이며, 전체 시스템은 CO<sub>2</sub> 발생장치, CO<sub>2</sub>와 리튬을 반응시켜 아세틸렌을 발생시키는 리튬반응용기, 생성된 기체를 저장하는 기체저장탱크, 그리고 벤젠을 합성하는 촉매관 및 합성된 벤젠을 최종적으로 모으는 벤젠회수 트랩으로 구성되어 있다. 그 외에 수분을 제거하기 위한 물 트랩이 있고 진공도 확인을 위한 진공계가 다수

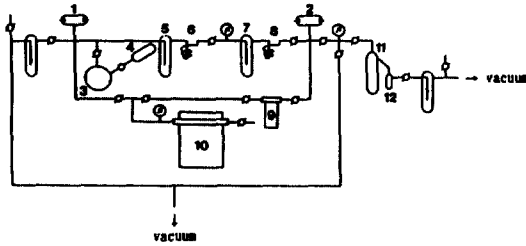


Figure 1. Schematic diagram of KIGAM benzene synthesizer

- |                                |  |
|--------------------------------|--|
| 1, 2 : Geissler tube           | 9 : gas storage tank                               |
| 3, 4 : carbon oxidation system | 10 : Li reaction chamber                           |
| 5, 7 : gas collection trap     | 11 : catalyst column                               |
| 6, 8 : water trap              | 12 : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> collection trap |

부착되어 있다. 진공펌프로는 배기용량이 160l/min인 로타리 펌프 2대를 사용하였으며, 펌프오일 증기의 역류 억제와 합성시스템으로부터 펌프로 유입되는 수분을 제거하기 위해 진공펌프와 시스템 사이에 액체질소 트랩을 장착하였다.

또 기밀불량 위치와 잔류기체의 종류 확인에 용이한 가이슬러관(Geissler tube)을 장착하였다. 본 시스템으로 얻을 수 있는 진공도는 대략  $5 \times 10^{-3}$  torr 정도이다. 각 유리부분은 액체질소 사용시의 급격한 온도변화에 견딜 수 있도록 Pyrex 를 사용하였다. 본 장치에서는 기체의 이동통로는 가능한 한 짧게 하고, 용량 330ml, 최대내압 50 기압인 스테인레스(SUS 304)제 기체저장탱크를 별도로 설치함으로써 합성수율 극대화 및 합성소요시간 단축을 꾀하였다.

리튬 반응용기는 스테인레스(SUS 304)로 제작하였고 10 기압에서 수압검사를 하여 내압안전도를 확인하였다. 또, 반응을 육안으로 확인할 수 있도록 강화유리를 이용, 시창구를 장착하였으며 상부 오링부위의 과열을 방지하기 위해 물 냉각조를 장착하였다. 체적은 약 4l 가량이다. 가열장치의 히터용량은 2kW 이며, 반응용기의 온도를 최고 1,000℃까지 높일 수 있다. 또한 모든 가열장치는 열전대와 함께 자동온도조절기(Hanyoung, model:HY-8000S)에 연결되어 있어 운전상의 안전 및 능률 향상을 도모하였다.

이 벤젠합성기는 3~5ml의 벤젠을 합성하는 데 적합하며, 그 이상을 한번에 처리하는 경우는 합성시간이 오래 걸리는 등 효율이 저하된다.

### 2.2.2. CO<sub>2</sub>의 발생

#### (1) 탄산칼슘 시료로부터의 CO<sub>2</sub> 발생

2.1.1. 절의 "탄산칼슘시료"와 같이 처리한 조개시료 23.5g 을 두 개의 그라운드 조인트 입구가 붙어 있는 둥근 플라스크(Figure 1의 3)에 마그네틱 바와 함께 넣었다. 벤젠합성기의 진공도를  $10^{-2}$  torr 이하로 만든 다음, 플라스크의 한쪽 조인트를 벤젠합성장치에 연결하고 다른 한쪽에는 과염소산을 넣은 등압적하장치(Figure 1의 4)를 붙였다. 플라스크 내부를 진공으로 한 다음, 과염소산을 플라스크로 흘려 넣어 CO<sub>2</sub>를 발생시키고 발생된 CO<sub>2</sub>를 Figure 1의 트랩 5에 액체질소를 이용하여 포집하였다. 반응은 처음에는 서서히 일어나나 반응이 진행됨에 따라 점점 빨라지며, 이때 거품이 많이 발생하므로 이 거품이 넘쳐 시스템을 오염시키지 않도록 과염소산의 유량을 조절한다. 반응이 거의 종료되어 CO<sub>2</sub>의 발생속도가 늦어지면 자기교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 저어 주었다. 반응에 소요된 시간은 약 1시간 정도였다.

CO<sub>2</sub>가 거의 포집되어 장치내의 압력강하가 멈추면 포집되지 않은 기체를 배기하였다. 포집된 기체내의 수분을 제거하기 위해 Figure 1의 트랩 6과 트랩 7에 액체질소와 알코올을 섞어 약 -50℃로 만든 듀어와 액체질소 듀어를 각각 장착하였다. 트랩이 충분히 냉각된 후 트랩 5의 듀어를 치우고 드라이어로 가열하여 CO<sub>2</sub>를 승화시켰다. 이때 CO<sub>2</sub>중에 함유되어 있던 수분은 Figure 1의 트랩 6에 의해 제거되고 정화된 CO<sub>2</sub>가 트랩 7에 포집된다. 포집이 끝난 후 다시 한번 잔류기체를 제거한 다음, Figure 1의 트랩 8에 액체질소와 알코올을 섞은 듀어를 장착하고 기체저장탱크(Figure 1의 9)에는 액체질소 듀어를 장착하였다. 트랩과 기체저장탱크가 충분히 냉각되기를 기다린 후 Figure 1의 트랩 7의 듀어를 치우고 드라이어로 가열하여 CO<sub>2</sub>를 다시 한번 정화하면서 기체저장탱크에 포집했다. 포집이 끝난 후 기체저장탱크의 듀어를 치우고 내부의 압력을 읽어 수율을 계산하였다.

#### (2) 목재, 목탄 및 토양으로부터 CO<sub>2</sub>발생

2.1.3. 절의 "목재 및 토양시료"에서 설명한 방법으로 전처리한 목재시료를 이용하여 CO<sub>2</sub>를 발생시키는 이하의 방법은 목탄, 토양 등의 시료에도 동일하게 적용된다. 목재시료를 연소시키는 시료연소장치를 Figure 2에 나타내었다. 연소장치는 800℃ 이상의 고온에서 사용할 수 있도록 석영으로 제작하였고, 발생한 고

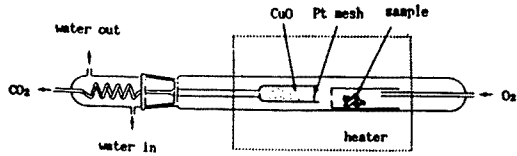


Figure 2. Sample combustion tube

온의 CO<sub>2</sub>기체를 냉각하기 위해 기체 출구쪽에 수냉장치를 부착하였다. 시료는 실험 후 세척이 용이하도록 석영으로 제작된 보트(boat)에 넣어 사용하였다.

목재시료 5.4g을 연소관에 넣고 아르곤을 약 5분간 흘려 연소관 내의 공기를 빼내었다. 연소관의 기체 출구에 6N 암모니아수가 담긴 필터식 기체세척병을 장착한 다음, 온도조절기를 800℃로 맞추고 히터를 켜서 연소관을 가열하였다. 연소관의 온도가 200℃ 가량 되었을 때 냉각수를 흘리기 시작하였고, 800℃ 가 되었을 때 100ml/min 정도의 유량률로 산소를 흘려 넣기 시작하였다. 시료는 즉시 발화되어 격렬히 연소되었으며 발생한 CO<sub>2</sub>는 냉각관을 거쳐 암모니아수에 포집되었다. 반응시간은 대략 30분 정도였다. 이산화탄소가 녹아 있는 암모니아수에 50g의 CaCl<sub>2</sub>를 녹인 따뜻한 물 500ml를 가하여 탄소를 탄산칼슘 형태로 침전시켰다. 그리고 침전을 숙성시키기 위하여 2시간 동안 가열한 다음, 흡인 여과기로 침전을 분리해 내고 물로 여러 번 씻어 건조시켰다. 탄산칼슘의 양은 40.7g으로 수율은 90.5%였다. 이렇게 얻은 탄산칼슘 20g을 이용하여 2.2.2.절의 (1) "탄산칼슘 시료로부터의 CO<sub>2</sub>의 발생"과 같은 방법으로 CO<sub>2</sub>를 발생시켰다. 이 경우 탄산칼슘의 반응속도는 폐류 등의 경우에 비해 빨라 반응시간은 약 20분 정도였다.

### (3) 옥살산 시료로부터의 CO<sub>2</sub> 발생

NIST 옥살산 시료는 현재 연대측정의 기준이 되는 표준연대를 제시하는 NIST의 표준물질로 연대 측정에는 필수적인 시료이다. 옥살산 시료 15g을 1000ml 둥근 플라스크에 마그네틱 바와 함께 넣고 500ml의 분액깔때기를 장착한 다음, 기체의 출구에 3개의 필터식 기체세척병을 연결하고 그 끝을 탄산칼슘 시료로부터 CO<sub>2</sub> 발생용 플라스크 대신 벤젠 합성장치에 연결하였다. 기체 세척병에는 차례로 1.3% 과망간산칼륨 수용액, 4% 질산은 용액, 중크롬산칼륨 황산용액(황산 17%, 중크롬산칼륨 1.3%)을 넣었다. 또 분액깔때기에는 14% 황산용액에 과망간산칼륨을 10% 정도 되도록 녹인 용액을 넣었다. 용기내를 천천히 진공으로 만든 다음,

Figure 1의 트랩 5에 액체질소 듀어를 장착한 후 자기교반기로 서서히 저으면서 분액깔때기의 용액을 플라스크로 흘러 넣어 CO<sub>2</sub>를 발생시켰다. 이 반응은 처음에는 천천히 일어나나 반응이 진행됨에 따라 속도가 빨라진다. 과망간산칼륨의 색깔이 더 이상 변하지 않으면 반응이 종료된 것이므로 용액을 더 가하지 않고 충분한 포집을 위해 10분간 방치한 다음, 잔류기체를 배기하였다. 그 다음은 앞서 설명한 탄산칼슘 시료와 같은 방법으로 기체저장탱크에 CO<sub>2</sub>를 저장하였다.

### 2.2.3. 아세틸렌 합성

리튬 반응용기(Figure 1의 10)에 순도 99% 이상의 봉(rod)형 리튬을 반응당량의 25% 가량 넣고 진공배기하였다. 진공도가 좋아지면 냉각수를 흘리고 가열을 시작하였다. 리튬은 약 350℃에서 녹기 시작하며, 500℃가 되었을 때 용기의 밸브를 잠그고 계속 가열하였다. 용기의 온도가 700℃가 되었을 때 저장탱크내의 CO<sub>2</sub>를 반응용기내로 보내어 리튬카바이드를 생성시켰다. CO<sub>2</sub>의 주입속도는 시창구로 반응을 보면서 너무 격렬한 반응이 일어나지 않도록 조절하였다. 반응이 시작되면 반응열로 인해 용기의 온도는 급상승하여 800℃를 넘게 되는데, 이때 히터를 켜었다. 용기내의 온도는 히터를 끈 후에도 850℃ 정도까지 계속 상승한 후 저하하기 시작한다. 온도가 800℃로 되면 다시 히터를 켜서 800℃를 계속 유지하도록 하였다. CO<sub>2</sub> 주입이 끝난 후 800℃에서 그대로 2시간 가량 방치하여 충분히 반응시킨 후, 잔류기체를 배기하고 실온으로 냉각시켰다. 냉각시키는 동안 기체 저장탱크의 잔류기체를 제거하였다. 냉각 후 다시 반응용기내의 잔류기체를 제거하였다. 그리고 Figure 1의 트랩 5와 트랩 7에 액체질소 듀어를 장착하고 트랩 6과 트랩 8에는 알코올과 액체질소를 섞어 -80℃ 정도로 만든 듀어를 장착한 다음, 트랩들이 충분히 냉각되기를 기다렸다가 용기내에 물을 흘려 넣어 아세틸렌을 발생시켰다. 여기서 리튬카바이드에 가하는 물은 계속시의 삼중수소의 영향을 줄이기 위해 지하 깊은 곳의 지하수를 이용할 수 있으면 좋으나 본 실험에서는 일반수를 사용하였다. 물을 가하면 아세틸렌 뿐 아니라 잔여 리튬과 물이 반응하여 다량의 수소가 발생한다. 수소는 액체질소 트랩에 포집되지 않으므로 내압상승의 원인이 된다. 내압이 높으면 포집효율이 저하되므로 진공계를 보면서 내압이 50 torr를 넘지 않도록 수소를 배기하였다. 아세틸렌 발생이 끝나면 10분간 방치하여 발생한 기체가 대부분

포집되기를 기다린 다음, 포집되지 않은 잔류기체를 배기하였다. 그리고 Figure 1의 트랩 8의 듀어를 치우고 가열하여 트랩 8에 포집된 아세틸렌을 트랩 7에 모았다. 포집이 끝난 후, Figure 1의 9 기체저장탱크에는 액체질소 듀어, 그리고 트랩 8에는  $-80^{\circ}\text{C}$ 의 알코올 듀어를 각각 장착하였다. 기체 저장탱크와 트랩이 충분히 냉각된 후 Figure 1의 트랩 7의 듀어를 제거하고 가열하여 발생한 아세틸렌을 모두 기체 저장탱크에 모았다. 회수가 끝난 후 듀어를 치우고 기체를 승화시킨 다음, 압력계를 읽어 수율을 계산하였다.

#### 2.2.4. 벤젠 합성

벤젠 합성에 사용되는 촉매에는 여러 가지가 있으나 본 실험에서는 오산화바나듐으로 활성화시킨 알루미늄 촉매를 사용하였다. 촉매 100g을 비이커에 넣고 공기 중에서  $400^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 활성화시켰다. 활성화된 촉매를 뜨거운 채로 신속히 촉매관(Figure 1의 11)에 넣고 진공배기하면서 얼음물로  $10^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각하였다. 충분히 냉각되면 기체 저장탱크의 아세틸렌 기체를 촉매관으로 서서히 보냈다. 이때 얼음물로 계속 냉각하여 합성반응을 촉진시켰다. 진공계의 바늘이 더 이상 움직이지 않으면 Figure 1의 트랩 12에 액체질소 듀어를 장착하여 남은 기체를 모은 다음, 촉매관을 밀폐시키고 기체를 승화시켜 촉매관 내부 아세틸렌의 압력을 최대로 하였다. 약 2시간 가량 그대로 방치한 다음, 반응하지 않고 남은 기체를 배기하고 다시 닫았다. 이렇게 하는 이유는 촉매관내의 압력이 높으면 다음 과정인 벤젠 회수시 벤젠이 도중에 응결되어 잘 회수되지 않기 때문이다. Figure 1의 트랩 12에 액체질소 듀어를 장착하고 촉매관을  $150^{\circ}\text{C}$ 로 2시간 동안 가열하여 벤젠을 포집하였다. 포집이 끝나면 듀어를 치우고 내용물을 녹여 액상의 벤젠을 얻었다. 합성된 벤젠은 질량을 아는 계측용기로 옮기고 질량을 측정하여 수율을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 시료의 전처리

시료의 연대를 정확히 측정하기 위해서는 시료의 선택에 신중을 기해야 할 뿐 아니라 연대계산시에 큰 오차를 유발하는 현대 탄소(modern carbon)의 시료내 혼입을 막아야 한다. 시료의 전처리를 하는 가장 큰 목적

은 시료가 생성된 이후에 시료에 혼입된 탄소의 제거에 있다. 또한 시료의 전처리가 충분치 않으면 합성된 벤젠의 순도가 저하되어 계측시의 장애요소로 작용할 우려가 있다. 시료의 전처리 방법을 선택할 때는 시료의 분석목적(연대측정을 하는 목적), 시료의 화학적 조성, 그리고 시료의 양 등을 고려하여야 한다. 특히 현대 탄소의 유입은 3만년 이상의 고대시료를 측정하는 경우 치명적인 오차를 유발하므로 오래된 시료일수록 전처리는 신중히, 그리고 세밀하게 실시할 필요가 있다. 이러한 사항들을 고려하여 측정하고자 하는 시료에 가장 적합한 전처리법을 선택하였다.

패류 등의 탄산칼슘시료는 특히 표면오염이 심하므로 정확한 계측을 위해서는 전처리를 주의깊게 실시해야 한다. 패류시료의 경우, 생성 당시 만들어진 탄산칼슘은 아라곤나이트(aragonite) 형태로 존재하며 고사 후 생성되는 부분은 칼사이트(calcite) 형태를 띠는데, 이 중 아라곤나이트 부분만을 이용해야 한다. 이 두 물질들을 확인하는 방법으로는 XRD(X-Ray Diffraction) 등이 있으나, 이를 일일이 확인하기는 어려운 일이다. 그러나 대개의 패류시료의 경우 시료의 표면을 전체 질량의 약 10%만큼 제거하면 된다. 그러나 오염도가 아주 심한 경우에는 20~30%를 제거하는 경우도 있다.

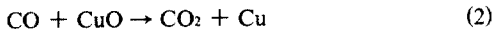
본 연구에서 실시한 목재, 목탄, 패류 등의 전처리법은 전처리면에서는 매우 효과적이다. 이에는 필연적으로 탄소성분의 손실이 유발되므로 특히 목재시료의 경우 시료가 충분하지 않을 때는 염산처리 후 건류하는 것만으로도 충분하다. 또한 전처리시 시료의 질량이 줄어드는 정도는 시료의 상태에 따라서도 차이가 나게 된다. Table 2에서 알 수 있듯이 생나무의 경우 수분이 많이 함유되어 있어, 마른 나무의 경우보다 질량감소 정도가 훨씬 크게 된다. 따라서 시료 전처리방법 및 조건은 대상 시료의 종류, 상태, 가용 시료량, 생성 추정 연대 및 측정의 정확도 등 제반 사항을 고려하여 최적화해야 함을 알 수 있다.

Table 2. Difference of sample loss of wet wood and dried wood caused by pretreatment

	initial sample(g)	final sample(g)	ratio(%)
wet wood	200	15	7
dried wood	20	5.4	27

### 3.2. CO<sub>2</sub>의 발생

본 연구의 초기에는 산소가압상태의 밀폐용기에서 400℃ 정도로 가열하여 목탄시료를 연소시켰으나, 이 경우 이산화탄소의 분압이 높아짐에 따라 연소 반응률이 저하되며 반응온도도 낮았던 것으로 판단된다. 그 후 용기를 산소 연속 주입형으로 교체함과 아울러 시료와 백금촉매, 산화구리를 800℃ 정도의 고온으로 유지함으로써 이산화탄소 발생률을 높일 수 있었다. 백금촉매와 산화구리는 불완전연소로 발생하는 CO를 CO<sub>2</sub>로 바꾸기 위해 사용하였으며 그 작용원리는 다음과 같다.

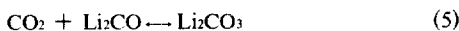
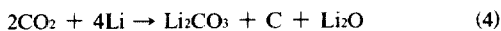
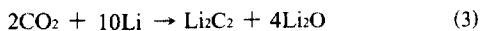


백금과 만나 석출된 탄소는 다시 산소에 의해 산화된다. 또 반응 후 석출된 구리도 산소와 만나 다시 산화구리로 되어 재사용이 가능하나 장기간 반복 사용하면 효율이 저하되므로 3~4회마다 교환하였다. 백금촉매는 계속 사용이 가능하다.

연소과정에서 산소유량률은 연소효율과 월터식 기체세척병에서의 이산화탄소 포집률에 관계되며, 대략 100~300ml/min의 유량률을 유지하는 조건에서 가장 높은 수율을 얻을 수 있었다. 목탄 연소과정에서는 이산화탄소 외에 질소산화물, 유화산화물 등의 불순기체들이 발생하게 되는데, 산소 연속주입에 의한 이산화탄소 포집형을 채택함으로써 이산화탄소 정화효과까지 얻을 수 있게 된다. 암모니아수에 포집된 이산화탄소는 CaCl<sub>2</sub>를 가함으로써 탄산칼슘 형태로 침전되며 이 과정까지의 수율은 대략 91%였다.

### 3.3. 아세틸렌 합성

CO<sub>2</sub>와 리튬의 반응은 벤젠합성과정 중 수율에 가장 영향을 미치는 과정이다. CO<sub>2</sub>와 리튬의 반응은 반응시의 주변 온도에 따라 다음의 세 가지로 일어날 수 있다.



식 (3)의 반응은 700℃ 이상에서 일어나며 그 이하의

온도에서는 식 (4) 및 (5)의 연쇄반응이 주된 반응이 된다. 그러므로 반응 용기내의 온도가 충분히 높지 않으면 리튬카바이드는 생성되지 않고 탄소가 석출되고 만다. 이렇게 석출된 탄소는 1000℃ 이상에서 리튬과 직접 반응하여 리튬카바이드를 생성한다는 보고도 있으나<sup>6</sup> 본 실험에서 확인해 본 바로는 그리 좋지 않은 결과를 나타내었다. 이런 이유로 리튬카바이드 생성시에는 용기의 온도가 중요한 수율의 변화요인이 된다. 리튬의 용융점은 180.5℃이며, 800℃에서의 증기압은 수 torr 정도이므로, 진공분위기하에서의 리튬 손실 및 오염을 방지하기 위하여 500℃에서 아르곤 기체를 50 torr 정도로 주입함으로써 효과적으로 온도를 올릴 수 있었다. 본 연구결과 800℃에서 반응시키면 항상 99% 이상의 수율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 탄소가 석출된 경우에는 아세틸렌 발생 후 용기내의 물이 매우 탁하게 되는 반면, 수율이 높은 경우에는 반응 후 용기내의 물이 맑게 된다.

### 3.4 벤젠 합성

촉매관에서 벤젠을 합성하는 과정에서는 많은 열이 발생한다. 이는 벤젠합성반응이 발열반응이기 때문이다. 촉매의 온도가 100℃ 이상이 되면 톨루엔의 생성률이 높아지므로 반응이 진행되는 동안에는 계속 촉매관의 온도를 읽으면서 냉각을 시켜야 한다. 그런데 촉매관의 내부의 온도와 외부의 온도는 100℃ 이상 차이가 나는 경우가 흔하므로 촉매의 온도를 측정할 때는 반드시 촉매관 내부에 온도계를 넣어 내부의 온도를 측정하여야 함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 촉매관 내부의 온도를 20℃ 이하로 계속 유지시켜 95.7%의 높은

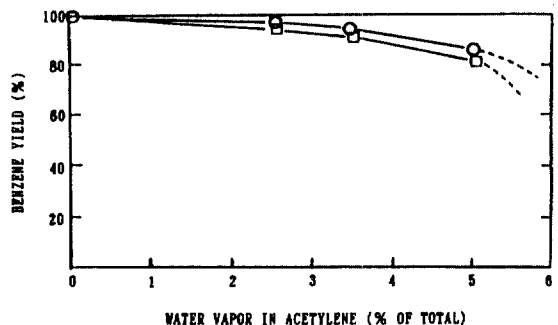


Figure 3. Acetylene to benzene yield as a function of humidity in the gas reactant

수율을 얻을 수 있었다.

벤젠합성과정에서 유의해야 할 사항으로 수분제거를 들 수 있다. CO<sub>2</sub>에 함유되어 있는 수분은 리튬과의 반응시 리튬을 산화시켜 아세틸렌 발생 수율을 저하시키며 아세틸렌에 함유되어 있는 수분은 촉매의 효율을 저하시킨다(Figure 3 참조). 또 벤젠에 함유된 수분은 불순물로서 계속시 저해요인이 된다. 따라서 기체에 수분이 많이 함유되어 있거나 한번에 처리하는 시료의 양이 많은 경우에는 반복하여 수분을 제거하는 것이 바람직하다.

### 3.5 합성수율 및 순도

이상의 결과를 종합해 보면 본 연구에서 결정된 방법을 이용하였을 때 탄산칼슘에서 벤젠까지의 수율은 목재시료의 경우는 90%, 패류시료의 경우는 73%였다. 본 실험의 결과를 종합하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Benzene synthesis yields for wood and shell based on calcium carbonate.

	CO <sub>2</sub> yield(%)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> yield(%)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> yield(%)
wood	94.9	94.9	90.8
shell	78.7	78.7	73.3

합성된 벤젠의 순도는 액체섬광계측효율 및 비방사능(specific activity) 정량에 관계되므로 이를 확인하기 위하여 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 벤젠의 순도는 99.9% 이상이었으며 미량의 톨루엔 및 자일렌이 검출되었다. 벤젠내의 불순물은 액체섬광계수법에서 측정상의 저해요인인 quenching 효과를 일으키게 되나 벤젠의 순도가 99.9%

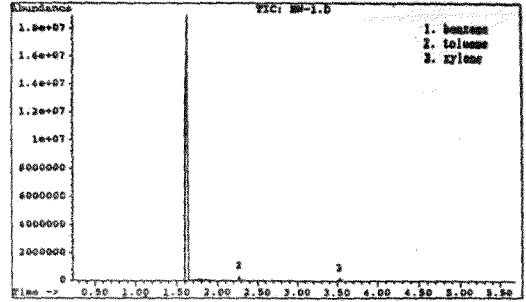


Figure 4. GC/MS spectrum for synthesized benzene

이상이면 이러한 효과를 무시할 수 있다.

벤젠의 합성수율이 90% 이상이면 앞에서 언급한 합성과정에서의 동위체 분별효과는 어느 정도 무시할 수 있다. 그러나 근대 시료일수록 동위체 효과에 의한 오차의 비율이 그만큼 커지므로 1,000년 이하 시료의 연대를 정확히 측정하고자 하는 경우에는 질량분석법을 이용한 동위체 효과보정이 필수적이다.

### 참 고 문 헌

1. Pall Theodorsson, *Radiocarbon*, **33** (1), 9 (1991).
2. Gert Hut, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B17**, 490, (1986).
3. R. W. Pringle, W. Turchinets, et al., *Rev. Scien. Instrum.*, **26** (9) 859 (1955).
4. M. A. Tamers, *Science*, **132**, 668 (1960).
5. S. Togashi, E. Matsumoto, *Bull. Geol. Surv. Japan*, **34** (10), 513 (1983).
6. G. Belluomini, A. Delfino, et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **29** 453 (1979).
7. M. A. Tamers, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **26**, 676, (1975).