

^{14}C 年代測定을 위한 벤젠合成 및
液體閃光計測의 最適條件

Optimum conditions of benzene synthesis and liquid
scintillation counting for radiocarbon dating

姜炯台, 羅景壬*

Kang, Hyung Tea and Kyung Ym Nah

□**ABSTRACT** : Optimum conditions for benzene synthesis and liquid scintillation counting have been studied for the determination of radiocarbon age. In benzene synthesis the carbon dioxide converted to benzene with high efficiency of 91%. Yields of each step with 10L of carbon dioxide were $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ (94%), $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ (96%) and $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ (91%), respectively. Benzene synthesized from oxalate was measured with purity of 95% by GC /MS. $\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of oxalate was measured to -24.7% by mass spectrometer. For liquid scintillation counting of benzene sample low background and highest FOM were measured in 0.5 ml cocktail and 3 ml standard solution with the range of 15.4~74.9 KeV window setting. Oxalate and background samples were measured to 28.7 ± 0.12 cpm and 3.92 ± 0.04 cpm in 15.4~74.9 KeV

I. 서 언

문화의 기원 및 전달과정은 고고학적 자료(유적 및 유물)의 정확한 연대가 그 밑바탕이 된다. 문자의 기록이 없는 역사 이전시대의 자료는 주로 관찰이나 자료가 출토되는 퇴적층의 선후관계로부터 상대적인 연대를 결정하고 있다.^{1,2)} 이러한 연대 결정법은 다분히 주관적인 판단에 의한 것으로 학자간의 견해차가 심해 고고학 연구에 많은 제약을 가져왔다. 이러한 제약은 자연과학적인 방법을 이용하여 절대연대를 구하고자 하는 필요성을 가중시켰다. 최근에는 절대연대를 이용하여 자료의 편년체계를 확고히 하려는 고고학계의 움직임이 진행되고 있다.^{1,3)}

자연과학적 방법에 의한 절대연대 측정법으로는 다음과 같이 여러 종류로 분류될 수 있다.^{1,2)} ①물리적인 방법으로 방사성원소를 이용한 ^{14}C 측정법, K /Ar측정법, 열형광측정법, 전자스핀공명법, 횡선트랙측정법이 있고 ②식물상을 이용하는 방법으로 화분학이 있으며 ③화학적 방법으로 아미노산의 라세미화를 이용한 연대측정법 등이 있다.^{4,5)}

*文化財研究所 保存科學研究室

이들 방법은 시료의 종류 및 측정 가능한 연대범위에 따라 선택적으로 적용되고 있으며 위 방법중 가장 체계적으로 확립된 것은 ^{14}C 연대측정으로 탄소를 함유하고 있는 유기물 즉 목재, 목탄, 뼈, 패각류 등을 대상으로 약 5만년전까지 측정이 가능하다. ^{4,6,7)} 또한 ^{14}C 연대는 정확도 및 정밀도가 우수하므로 고고학에서 뿐만 아니라 지질학, 해양학, 수문학, 환경학 등 여러 연구분야에 걸쳐 응용되고 있다.

우리나라에서는 1968년 한국원자력연구소에 ^{14}C 연대측정 시스템이 설치되어 10여년간 연구가 진행되어 왔으나 연구인력 및 장비의 부족으로 지금은 거의 중단된 상태이다. 그 이후에도 이에 관한 연구가 미비하고 고고학계에서도 발굴자료를 일본, 미국 등 여러나라에 많은 비용과 시간을 들여 ^{14}C 연대측정을 의뢰하고 있는 실정이다. 또한 우리의 많은 유적의 시료가 외국의 연구기관에 떠맡겨져 연구되고 있는데 이에대한 대처방안이 요구된다. 현재 국립문화연구소에서는 ^{14}C 연대측정의 중요성을 감안하여 ^{14}C 연대측정 시스템을 설치하였으며 이에 대한 연구가 진행되고 있다.

본 논문은 고고학적 시료의 연대측정을 위해 문화재연구소에 설치한 벤젠합성장치와 액체섬광계측기의 최적조건을 연구한 결과이다. 벤젠합성에서는 CO_2 와 Li 의 반응온도에 따른 아세틸렌 생성수율, 촉매의 활성화온도에 따른 아세틸렌으로부터의 벤젠수율 및 재사용이 가능한 횟수, CO_2 양에 따른 벤젠의 수율등 각 단계별로 구하였다. 또한 GC /MS 분석으로 합성 벤젠의 순도를 확인하였고 동위원소질량분석기로 $\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)을 측정하여 동위원소분별효과(Isotope fractionation)를 고려하였다. 액체섬광계측에서는 섬광용액의 제조, 시료대 섬광용액의 조성비 및 계측의 최적조건을 구하였다. 섬광체는 일차섬광체 PPO와 이차섬광체 POPOP를 사용하고 용매로써 벤젠을 사용하여 섬광용액을 제조하였고 벤젠시료의 최적비를 FOM(Figure of Merit, E^2 / B)값으로부터 구하였다. 시료로는 ^{14}C 측정의 현대표준물질인 옥살산(NIST SRM4990C)으로부터 합성한 벤젠을, 백그라운드의 측정은 분석용 벤젠을 사용하였다. 계측의 최적조건은 FOM값이 최대가 되는 점이다. 시료의 계측범위는 15.4~74.9KeV였고 계측효율은 60.95%이었다. 최적조건 선택은 ^{14}C 연대의 정확도 및 정밀도에 매우 큰 영향을 준다.

본 연구소에서 수행한 ^{14}C 연대측정시스템의 평가를 위하여 외국 연구기관에서 측정한 2개의 동일시료(목재, 패각)를 입수하여 ^{14}C 연대를 측정하였다. 그 결과 ^{14}C 연대값은 정확도와 정밀도에서 상호 일치함을 확인하였다.

II. 실험

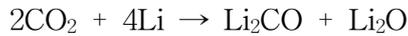
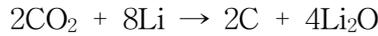
1. 벤젠합성

벤젠의 합성 수율은 각 단계의 반응 조건에 따라서 영향받을 수 있다. 따라서 본 실험에서는 Li_2C 생성온도 및 촉매의 활성화 온도의 최적조건을 구한 다음 CO_2 양을 변화시키면서 용량에 따른 각 수율을 관찰하였다. 또한 촉매의 재사용 횟수에 따른 벤젠수율을 관찰하였다. 합성된 벤젠의 순도를 GC /MS로 분석하였고 시료의 동위체 분별효과 보정

을 위해 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 측정하였다.

1) CO_2 와 Li반응속도와 C_2H_2 합성

CO_2 로부터 아세틸렌의 생성은 Li_2C_2 합성과 이의 가수분해로 이루어진다. 이때 부반응으로 Li_2CO_3 와 유리 탄소가 생성된다. ^{8,9)} 즉



아세틸렌의 수율을 높이기 위해서는 이러한 부반응을 최소화 시켜야 한다. 이러한 반응은 Li_2C_2 생성시 CO_2 와 Li금속의 반응온도를 조절함으로써 최소화 시킬 수 있다. ^{8,9)} ANULAB. 의 경우 750°C 에서 CO_2 와 Li금속을 반응시켰으며, Barcelona LAB. 은 650°C , Tamper에 의한 실험에서는 800°C 등 각기 다양한 온도에서 반응시키고 있다. ^{8,10)} 이들 온도는 반응용기내의 Li_2C_2 온도가 아니고 가열기(Furnance)의 온도를 나타내는 것이므로 용기의 열전달 효율에 따라 다르다. ¹⁰⁾ 따라서 각 실험실 시스템마다 아세틸렌의 수율이 높은 반응 온도를 선택할 필요가 있다.

막대형 Li금속 18g을 가열하여 녹인후 각각 680°C , 700°C , 730°C , 760°C , 790°C 에서 CO_2 10L와 Li금속을 반응시켜 생성된 Li_2C_2 를 가수분해하여 C_2H_2 을 합성하였다. Li_2C_2 생성온도 변화에 따른 각각의 C_2H_2 수율을 계산하였다. 실험에 사용한 CO_2 는 상업용 CO_2 로 순도가 99.99%이며 Li금속은 Strem Chemicals(USA)사 제품을 사용하였다. 가수분해시 물은 탈이온수를 사용하였으며 C_2H_2 생성이 5inHg 압력을 유지하도록 조절하며 주입하였다.

2) 촉매의 활성화온도와 C_6H_6 합성

아세틸렌의 삼중합(trimerixation)반응에 의한 벤젠합성 단계에서 수율에 영향을 미치는 요인으로는 삼중합에 사용되는 촉매의 활성화 온도와 삼중합 반응시 부생성물의 생성을 들 수 있다. ^{8,9)} 부생성물의 생성은 Tamer⁸⁾와 Belluomini⁹⁾의 연구보고서에 따라 삼중합반응 온도를 200°C 이하로 맞추어 줌으로써 제거시켰다. 본 실험에 사용한 촉매는 Chromium activated Si-Al catalyst이며 촉매는 Cr^{6+} 상태일 때 최대효율을 나타낸다. 이러한 산화 상태가 얻어지는 촉매의 활성화 온도를 결정하기 위해서 각각의 활성화 온도에서 벤젠 합성율을 검토하였다. 350°C , 400°C , 450°C , 500°C , 600°C , 700°C 에서 활성화된 촉매 80g을 상업용 아세틸렌(99.5%순도) 5L와 반응시켜 벤젠을 합성하였다. 반응시간은 약 2시간이 소요되었다. 촉매관을 120°C 로 가열하여 액체질소 트랩으로 벤젠을 회수하였다. 촉매의 활성화 온도에 따른 벤젠의 수율을 계산하였다. Noakes와 Coleman의 Vanadium촉매에 관한 연구에 의하면 아세틸렌의 유입속도와 촉매의 양은 벤젠의 수율 변화에 영향을 미치지 않는다고 한다. 따라서 본 실험에서는 촉매의 양을 80g으로 고정시키고 아세틸렌은 촉매관을 완전히 열어놓은 상태에서 유입시켜 합성하였다.

3) 촉매의 재사용과 C_6H_6 합성

촉매는 사용후 가열에 의해 다시 활성화 시킴으로써 재사용이 가능하다. Chromium촉매의 경우 ANU LAB.의 Polach는 촉매사용이 세 번까지 가능하다고 하며¹⁰⁾ Belluomini

는 재활성화된 촉매가 사용된 연대값이 3σ 의 범위에 있으므로 재사용에 의한 촉매의 오염은 존재하지 않는다고 한다.⁹⁾ 본 실험에서는 위 결과에서 얻어진 최적조건으로부터 촉매의 사용횟수에 따른 벤젠수율 변화를 관찰함으로써 촉매의 사용이 몇번까지 가능한지를 알아보았다.

첫번째 사용 촉매 80g을 450°C에서 48시간 활성화 시킨 후 위의 방법으로 벤젠을 합성하였다. 두번째와 세번째 사용 촉매도 같은 방법으로 벤젠을 합성하였다. 사용 횟수에 따른 벤젠의 수율을 계산하였다.

4) CO₂양에 따른 C₆H₆합성

¹⁴C 연대측정을 위한 벤젠합성은 주어진 시스템내에서 동일한 실험조건으로 이루어진다. 위 실험에서 얻어진 최적 실험조건에서 CO₂양에 따른 C₆H₆의 수율을 관찰하였다. 상업용 CO₂를 0.17, 0.24, 0.33, 0.40, 0.47mole로 각각 고정시키고 동일조건에서 벤젠을 합성하였다. CO₂양에 따른 각 단계의 CO₂→C₂H₂, C₂H₂→C₆H₆ 수율과 CO₂→C₆H₆ 합성의 총수율을 계산하였다.

5) GC /MS에 의한 벤젠순도 분석

합성된 벤젠의 순도는 보통 GC을 통해 분석하며 IR, ¹³⁷Cs pulse height 분석을 통해서도 가능하다.

본 실험에서는 위의 합성조건에 따라 패각 시료로부터 합성된 벤젠의 순도를 GC /MS로 분석하였다. 분석에는 Hewlett Packard사의 GC /MS(model HP 5890 GC, HP 5988A MSD, USA)을 사용하였고 Column은 SE54(길이 25m, 내경 0.2mm, 고정상 두께 0.33 μ m), Carrier gas 는 He을 사용하였다.

6)시료의 $\delta^{13}C$ 측정

¹⁴C의 농도는 대기권, 수권, 생물권에서 조금씩 차이가 있으며 생물권 내에서도 CO₂의 확산과 반응 과정에 따라 식물 및 동물의 종류에 따라 다르다. 따라서 정확한 연대를 계산하기 위해서는 동위원소질량 분석기로 각 시료마다 $\delta^{13}C$ 값을 측정하여 보정하여야 한다.^{7,10)} 본 실험에서는 표준시료 Oxalate와 패각시료의 $\delta^{13}C$ 값을 측정하였다. $\delta^{13}C$ 측정을 위하여 Oxalate와 패각을 산화시켜 발생된 CO₂를 유리관(직경 6mm, 길이 10cm)에 담은 후 밀봉하여 보관하였다. 분석기기는 서울대학교 기초과학교육연구공동기기원의 VG SIRA Series II Mass Spectrometer를 사용하였다.

2. 액체섬광계측

본 실험에서 사용한 액체섬광계측기는 BECKMAN LS 6000LL(USA)이며 저준위 방사능을 측정할 수 있도록 설계되어있다. 시료의 소광정도는 스펙트럼 분석에 근거한 H[#] 값으로 나타내고 있다.섬광체는 일차섬광체로 PPO(2, 5 - Dihenyloxazole)와 이차섬광체로POPOP(1, 4 - Bis - (5, 2 - pheny - oxazolyl) - benzene)를 사용하였다. 측정용기는 7ml짜리 저칼륨 유리용기를 사용하였으며 모든 벤젠 시료는 3ml를 고정하여 사용하고 동일 용기를 세척한 후 반복하여 사용하였다.

1) 일차섬광체와 이차섬광체의 농도

섬광용액은 ¹⁴C 붕괴에너지를 빛으로 전환시키는 역할을 하는 일차섬광체PPO와 방출

된 빛을 계측기의 광전증배관(PM tube)이 효율적으로 받아들이도록 파장을 변화시키는 역할을 하는 POPOP 그리고 용매인 벤젠으로 구성된다.^{10,11)} 섬광체의 농도는 ¹⁴C 계측 효율에 영향을 미치므로 최적 섬광체 농도를 선택하여 사용하여야 한다.

표준시료는 ¹⁴C 표지화합물(47.6mCi /mmole, NEC-010H Benzene, Du Pont Co.)을 벤젠으로 희석하여 5370dpm /gC6H6의 비방사능을 갖는 표준용액을 제조하였다. 섬광용액 제조에 있어서 일차섬광체 PPO는 5g / L, 6g / L 농도로 정확하고 각각 이차섬광체 POPOP를 0.5g / L, 1.0g / L, 1.5g / L, 2.0g / L, 2.5g / L 의 농도가 되도록 분석용 벤젠으로 녹여 섬광용액을 제조하였다. 7ml짜리 계측용기 10개를 준비하여 비방사능을 정확히 알고 있는 표준 용액 3ml을 각각 취하고 위에서 제조한 농도범위의 섬광용액을 각각 0.5ml씩 첨가하였다. 백그라운드 시료는 동일 계측용기를 사용하여 분석용 벤젠 3ml에 각 농도범위의 섬광용액을 0.5ml씩 첨가하여 제조하였다. 각 표준용액을 100분씩 계측하였고 백그라운드는 200분씩 계측하였다.

2) 시료와 섬광용액 조성비

벤젠 시료와 섬광용액의 최적 조성비를 결정하고자 하였다. 벤젠시료는 옥살산(NISTSRM4990)으로부터 합성한 벤젠 3ml을 사용하였다. 섬광용액은 1) 실험의 결과로부터 최적 섬광체 농도비로 선택된 섬광용액(PPO 6g / L + POPOP 0.5g / L)을 사용하였다. 7ml짜리 계측용기에 벤젠 시료 3ml을 취하여 담고 여기에 섬광용액을 0.25ml씩 첨가하여(0.25ml, 0.50ml, 0.75ml, 1.00ml, 1.25ml) 각각 360분 계측하였다. 백그라운드 시료는 분석용 벤젠 3ml을 취하여 위와 같은 방법으로 각각 360분 계측하였다. 각각의 벤젠 시료와 백그라운드의 ¹⁴C 스펙트럼으로부터 최대 FOM값을 나타내는 저준위 및 고준위 계측범위를 결정하였다.

3) 계측범위 및 계측효율

옥살산 표준시료로부터 합성한 벤젠과 백그라운드 시료에 대하여 2) 실험에서 결정된 시료대 섬광용액 조성비(3ml : 0.5ml)로 360분 계측하였다. 표준시료와 백그라운드의 ¹⁴C 스펙트럼으로부터 최대 FOM값을 나타내는 에너지범위를 계측범위로 설정하였다(35~170ch., 2.27ch =1Kev). 동일 시료를 각각 2700분 계측하였고(100분 간격으로 27회) 위계측범위에서 표준시료와 백그라운드 계수율로부터 계측효율을 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

¹⁴C 연대측정을 위한 벤젠합성 단계의 최적 조건과 벤젠시료의 계측을 위한 섬광용액의 제조, 계측기의 계측범위 및 계측효율을 결정하였다. 미지시료의 ¹⁴C 연대 계산을 위하여 옥살산 표준시료, 백그라운드 및 시료의 계수율을 구하였으며 이로부터 ¹⁴C 연대값을 계산하였다. ¹⁴C연대의 정확도 및 정밀도를 확인하기 위하여 동일시료에 대한 외국 연구기관의 ¹⁴C 연대 결과치와 본 실험의 ¹⁴C연대 결과치를 상호 비교하였다.

1. 벤젠합성

1) CO₂와 Li반응온도와 C₂H₂수율

Li과CO₂를 각각 680℃, 700℃, 730℃, 760℃, 790℃에서 반응 시킨후 가수분해하여 C₂H₂을 합성하였다. 각 온도별로 합성한 아세틸렌의 수율을 Table.1에 나타내었다. 680℃에서는 반응이 거의 일어나지 않았다. 730℃, 760℃, 790℃에서는 92~93%의 수율을 나타내

었다. 반응시간은 700℃가 1시간 730℃, 760℃, 790℃는 20~30분이 소요되었다. 본 실험으로부터 CO₂와 Li반응의 최적온도는 730℃였으며 반응시간도 단축되었다.

Table 1. Yield of acetylene with varying reaction temperature of CO₂ and Li following hydrolysis

React. Temp.	700℃	730℃	760℃	790℃
Yield(%) of C ₂ H ₂	87	93	92	92

2) 촉매의 활성화 온도와 벤젠수율

본 실험에서 사용한 촉매는 Chromium activate Si-Al catalyst이다. 촉매를 각각 350℃, 400℃, 450℃, 500℃, 600℃, 700℃에서 48시간 활성화시켰다. 아세틸렌 5L와 삼중합 반응으로 얻어진 각각의 벤젠수율을 Table.2에 나타내었다.

350℃와 400℃에서 활성화된 촉매는 94%의 벤젠수율이 얻어졌으며 450℃ 이상에서 활성화된 촉매는 97~98%의 벤젠수율이 얻어졌다. 450℃ 이상의 모든 온도에서는 수율이 좋았으며 특히 600℃에서는 가장 높은 99%의 수율을 나타내었다. 그러나 촉매를 너무 높은 온도에서 가열시키면 Chrome과 촉매 지지체인 Silica-Alumina사이의 반응으로 인해 촉매 재사용시 효율이 감소된다는 것이 보고된 바 있다.⁸⁾ 따라서 촉매 활성화의 최적 온도는 450℃임을 알았다.

Table 2. Yield of benzene for Cr catalyst with varying activation temperature

Activation temperature	350℃	400℃	450℃	500℃	600℃	700℃
Yield(%) of C ₆ H ₆	94	94	97	97	99	98

3) 촉매 재사용과 벤젠수율

촉매의 재사용에 따른 벤젠수율을 구하였다. 촉매를 450℃에서 46시간 활성화 시켰으며 삼중합반응 온도를 40~50℃로 유지시켰다. 동일 촉매를 3회 반복 사용하여 벤젠합성한 결과를 Table. 3에 나타내었다.

실험결과 촉매는 2회 사용까지는 97%의 높은 수율이 재현성있게 나타났으나 3회 사용할 때에는 벤젠수율이 80%정도로 낮았다. 따라서 본 촉매는 2회까지 재사용이 가능함을 알았다.

Table 3. Reactivation runs and yield of benzene for catalyst at 450℃

Reactivation runs	first	second	third
Yield(%) of C ₆ H ₆	98	97	82

4) CO₂양에 따른 벤젠수율

위 실험결과로부터 연구된 합성의 각 단계별 최적조건을 사용하여 시료 CO₂양에 따른 벤젠의 수율을 검토하였다. CO₂양에 따라 합성한 벤젠의 수율을 Table.4에 나타내었다. 본 결과에서 보는바와 같이 CO₂양이 0.33mole(탄소4.0g) 이하에서는 85~90%, 0.40mole(탄소 4.8g) 이상에서는 91%이상의 수율이 얻어졌다.

CO₂로부터 벤젠합성 수율이 80%이상이면 동위원소분별효과는 무시된다고 보고된 바 있다.¹¹⁾ 본 실험에서 연구된 합성조건으로 CO₂양이 0.40mole 이상이면 91%이상의 벤젠을 얻을 수 있음을 알았다. 본 벤젠합성 과정에서는 동위원소분별효과를 무시할 수 있다.

Table 4. Yields of each step for benzene with varying mole of CO₂

CO ₂ mole (g carbon)	Yield(%)		
	CO ₂ →C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ →C ₆ H ₆	CO ₂ →C ₆ H ₆
0.17(2.0)	91	93	85
0.24(3.0)	95	95	90
0.33(4.0)	91	94	85
0.40(4.8)	94	96	91
0.47(5.6)	97	100	97

5) GC/ MS에 의한 벤젠순도

위 과정으로 합성한 벤젠시료의 순도를 분석하였다. 시료는 충남 고남리 안면도 유적에서 출토된 패각으로부터 합성된 벤젠을 분석하였다.

GC /MS로 분석한 벤젠의 순도는 98. 8%였으며 불순물로는 1. 2%의 Methulbenzene과 0. 01%이하의 Acetone, Xylene 그리고 미확인의 불순물들이 미량으로 검출되었다. 벤젠 분석 결과 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.

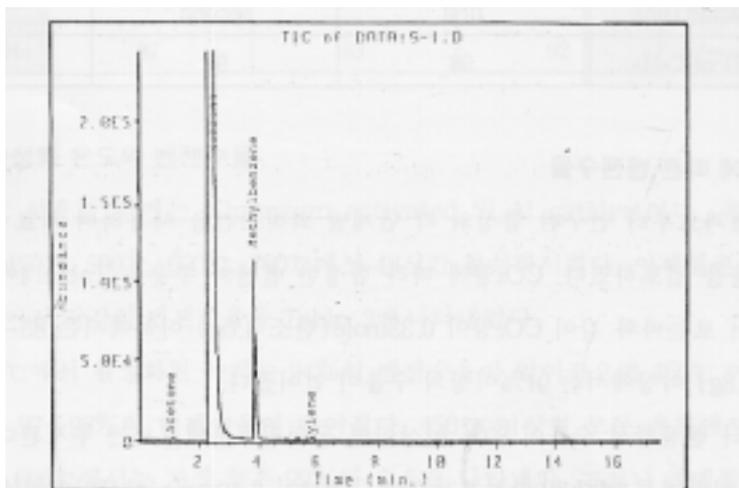


Fig 1. Total ion chromatogram of benzene sample

6) 시료의 $\delta^{13}\text{C}$ 측정

패각시료와 표준시료 Oxalate의 CO_2 를 동위원소질량분석기로 $\delta^{13}\text{C}$ 을 측정하여 Table. 5에 나타내었다. 패각 시료는 PDB 표준물에 대하여 -12.0% , 표준시료 Oxalate는 -24.7% 이었다.

Table 5. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio for oxalate and shell sample

Sample	$\delta^{13}\text{C}(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})(\%)$
Oxalate(NIST SRM 4990C)	-24.7
Shell(Chungnam Anmyondo)	-12.0

2. 액체섬광계측

1) 일차섬광체와 이차섬광체의 농도

액체섬광용액 제조를 위한 섬광체의 최적 농도를 구하였고 실험 결과를 Table.6에 나타내었다. 일차섬광체 PPO 농도가 5g/L보다는 6g/L에서 전체적으로 더 높은 FOM값을 나타내었다. PPO가 5g/L와 6g/L로 각각 고정된 농도에서 이차섬광체 POPOP는 0.5g/L 농도일 때 최대 FOM값이 각각 943, 1003으로 구해졌고 백그라운드 값도 3.99cpm과 3.79cpm으로 낮았다. 섬광체의 최적 농도는 가장 높은 FOM값과 가장 낮은 백그라운드를 나타낸 PPO 6g/L, POPOP 0.5g/L임을 알았다.

Table 6. Assessment of the optimum PPO/POPOP scintillation cocktail

1st Scintillant PPO (g/L)	2nd Scintillant POPOP (g/L)	Efficiency (%)	Background (cpm)	FOM (E^2/B)
5	0.5	61.34	3.99	943
5	1.0	61.53	4.27	887
5	1.5	61.66	4.12	923
5	2.0	61.51	4.26	888
5	2.5	61.68	4.37	871
6	0.5	61.64	3.79	1003
6	1.0	61.58	4.09	927
6	1.5	61.38	4.19	899
6	2.0	61.53	4.13	917
6	2.5	61.49	4.14	913

2) 시료와 섬광용액 조성비

벤젠시료 3ml에 섬광용액(PPO 6g / L + POPOP 0.5g / L) 첨가량에 따른 결과를 Table 7에 나타내었다. 고에너지 준위를 200Channel(88.1 KeV)로 고정시키고 저에너지 준위를 변화시키며 최대의 FOM값이 얻어지는 점을 저에너지 준위로 결정하였다. 다시 결정된 저에너지 준위를 고정시키고 이번에는 고에너지를 변화시키면서 최대의 FOM값이 얻어지는 고에너지 준위를 결정하여 최적의 계측범위를 결정하였다. 섬광용액 첨가량에 따른 각각의 최적 계측범위에서 비교적 높은 FOM값을 나타내는 것은 0.25ml와 1.25ml였으나 상대적으로 백그라운드가 너무 높았다. ¹⁴C 연대측정은 낮은 백그라운드를 요구한다. 따라서 백그라운드가 낮으며 FOM값이 가장 높은 0.50ml의 섬광용액을 최적량으로 선택하고 이때의 에너지 범위 35~170Channel(15.4~74.9KeV)를 계측범위로 정하였다. 이로부터 시료대 벤젠섬광용액의 최적비는 5ml와 0.5ml, 즉 6 : 1임을 알았다.

Table 7. Standard and background activities for different measuring conditions

*Sci.Cock.	Ch. Range at highest FOM		Standard Activity (CPM)	Background Activity (CPM)	FOM	
	Lower Limit	Upper Limit			**(E^2/B)	***Nox/ \sqrt{B}
0.25	25	160	31.0	4.77	991	14.2
0.50	35	170	26.9	3.61	986	14.2
0.75	35	170	27.9	3.91	979	14.1
1.00	30	160	27.7	4.28	881	13.4
1.25	30	155	29.0	4.15	996	14.2

* This Scintillation cocktail was prepared with benzene as a solvent

** E^2/B Figure of Merit = (Counting efficiency)² / Background cpm

*** Nox/ \sqrt{B} Radiocarbon Dating Factor of Merit = Modern Standard cpm / $\sqrt{\text{Background cpm}}$

3) 계측범위 및 계측효율

앞서 구한 섬광용액(PPO 6g / L+POP 0.5 / L)과 최적 조성비(시료 3ml와 섬광용액 0.5ml)을 사용하여 계측범위 및 계측효율을 구하였다. 표준시료 옥살산(NISTSRM4990C)으로부터 합성된 벤젠과 백그라운드 벤젠을 360분 계측하여 얻은 ¹⁴C스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 계측 스펙트럼으로부터 저에너지와 고에너지를 변화시키며 각 에너지 범위에 따른 FOM값을 구하였다. 각각의 과정을 Fig. 3에 나타내었다. 최대의 FOM값이 얻어지는 저에너지는 35Channel(15.4 KeV)이었고 고에너지는 170 Channel(74.9KeV)였다. 따라서 최적의 계측범위는 15.4~74.9 KeV임을 알게되었다.

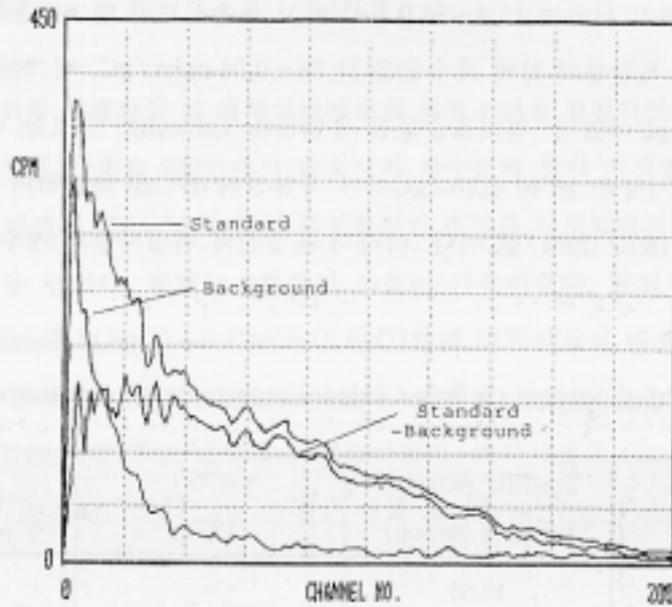


Fig 2. Spectra of standard and background on 3ml benzene with 0.5ml cocktail addition

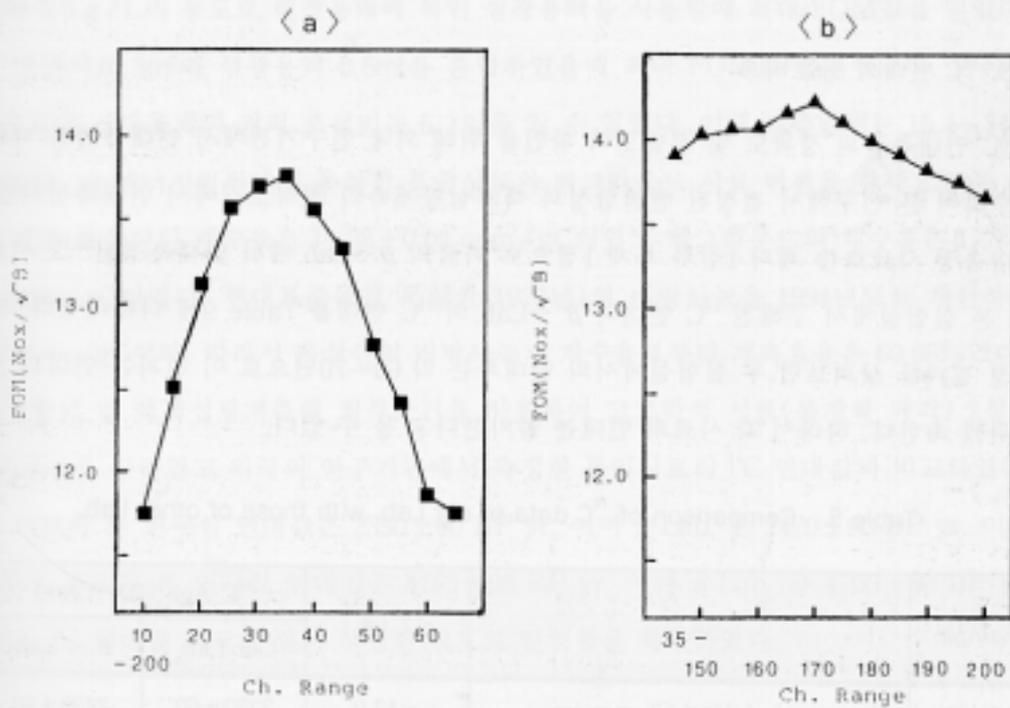


Fig 3. Determination of optimum counting range. (a) Selection of lower energy by FOM, (b) Selection of upper energy by FOM

계측효율을 구하기 위하여 15.4~74.9 KeV에서 표준시료와 백그라운드를 2700분 계측하였다. 표준시료 옥살산의 알짜 계수율은 11.38 ± 0.04 cpm/gC 백그라운드의 계수율은 1.67 ± 0.04 cpm/gC이었다. 현대표준물질 옥살산은 Table.8에서 보는 바와 같이 1977년을 기준으로 비방사능은 18.46 dpm/gC이며 옥살산의 $\delta^{13}\text{C}$ 을 보정하여 1994년도로 계산하

면 비방사능은 18.67 dpm/gC이다. 따라서 옥살산의 비방사능과 계수율로부터 효율은 60.95%였다.

Table 8. ^{14}C activity and $\delta^{13}\text{C}$ of modern standards for radiocarbon dating

Modern Standard	Specific Activity (dpm / g carbon)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	% Modern
Reference (1950)	13.56	-	100
SRM 4990 (1950)	14.27	-19.3	105
SRM 4990C (1977)	18.46	-17.8	136

3. ^{14}C 연대의 상호비교

^{14}C 연대측정의 정확도 및 정밀도의 확인을 위해 외국 연구기관에서 연대측정한 시료를 입수하여 본 연구에서 결정된 벤젠합성과 액체섬광계측의 최적조건에서 연대측정하였다. 연대측정 시료로는 폐각 1점과 목재 1점으로 미국의 β -Lab. 에서 연대측정된^{13, 14)} 시료이다. 본 실험실에서 구해진 ^{14}C 연대와 β -Lab.의 ^{14}C 연대를 Table.9에 나타내었다. 연대측정 결과를 살펴보면 두 실험실에서의 연대차는 약 60~70년으로 이 결과는 연대의 오차범위에 속한다. 따라서 각 시료의 연대는 일치한다고 볼 수 있다.

Table 9. Comparison of ^{14}C data of our Lab. with those of other Lab.

Sample	Sites	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	^{14}C Age (BP Year)	
			Our Lab.	β - Lab.
Shell	Anmyundo Island, Chungnam	-12.0	2350 ± 60	2420 ± 90
Wood	Ilsan, Kyungkido	-	4760 ± 90	4700 ± 80

IV. 결 론

^{14}C 연대측정을 위한 벤젠합성 및 액체섬광계측의 최적조건을 결정하였다.

벤젠합성 : CO_2 와 Li금속을 730°C 에서 반응시켜 가수분해 할 때 아세틸렌 합성 수율을 높일 수 있었으며 벤젠은 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 에서 활성화시킨 촉매를 아세틸렌과 반응시킴으로써 97%의 높은 수율을 얻었다. 촉매는 2회까지 사용이 가능하였다. 동일한 실험조건에서 CO_2 시료량은 0.40mole(4.8gC)~0.47mole(5.6gC)일때 91%이상의 벤젠이 합성되었다. 벤젠의 GC/MS 분석결과 순도는 98.8%이었다. 벤젠에 포함된 불순물은 Acetone과 Methylbenzene, Xylene등 주로 방향족 화합물이었다. 폐각시료와 Oxalate의 CO_2 를 동위원소 질량분석기로 $\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)을 측정된 결과 폐각은 -12.0‰, Oxalate는 -24.7‰이 측정되었다.

액체섬광계측 : 섬광용액의 최적 농도와 시료대 섬광용액 조성비를 결정하고 이로부터 계측범위 및 계측효율을 결정하였다. 일차섬광체 PPO와 이차섬광체 POPOP를 각각 6g/L와 0.5g/L의 농도로 벤젠용매에 녹인 섬광용액을 사용할 때 최대 FOM값을 얻었다. 또한 벤젠시료 3ml와 섬광용액 0.5ml을 혼합하였을 때 최대 FOM값을 얻었다. 또한 벤젠시료대 섬광용액의 최적 조성비는 6 : 1임을 알 수 있었다. 이때 계측범위는 15.4~74.9KeV였다. 이 에너지범위에서 옥살산 표준시료와 백그라운드 시료 벤젠을 각각 2700분 계측한 결과 옥살산의 계수율은 11.38 ± 0.04 cpm/gC이었고 백그라운드의 계수율은 1.67 ± 0.04 cpm/gC이었다. 현대표준물질 옥살산(1997년)의 비방사능을 1994년도로 계산하면 18.67 dpm/gC이다. 따라서 옥살산의 비방사능과 계수율로부터 계측효율은 60.95%였다.

벤젠합성 및 액체섬광계측의 최적조건을 사용하여 고고학적 시료(목재와 패각) 2점의 ^{14}C 연대값을 구하였고 외국의 연구기관에서 측정한 동일시료의 ^{14}C 연대값과 비교하였다. 패각 시료의 본 연구실 연대값은 2350 ± 60 BP yr. 이며 β -Lab. 은 2420 ± 90 BP yr. 이었다. 목재 시료의 본 연구실 연대값은 4760 ± 90 BP yr. 이며 β -Lab. 은 4700 ± 80 BP yr.이었다. ^{14}C 연대를 비교한 결과 상당한 정도로 일치함을 확인하였다.

□參考文獻□

1. 최성락, “韓國考古學에 있어서 年代問題”, 「韓國考古學報」, 23(1989), pp. 5~8.
2. 李鍾宣, “考古學에 있어서 年代決定法”, 「한국문화인류학」 제8집(1976), pp. 96~109
3. 이용조, “한국고고학의 편년에 대한 한 연구-MASCA의 방사성탄소연대측정 해석을 중심으로 -”, 「韓國史研究」第15號(1977), PP. 5~7.
4. P. A. Parkes, Current scientific techniques in archaeology(London : Croom Helm, 1986), p 5 ~42, pp. 99~125.
5. Zvi. Goffer, Archaeological Chemistry(USA : John Willey & Sons,1980), pp. 285~330.
6. M J. Aitken, Science-based dating in the archaeology(New York : Longman Inc. , 1990), pp. 56~121
7. R. E. Taylor, Radiocarbon Dating an Archaeological Perspective(Orlando : Academic Press, 1987), pp. 32~887.
8. M. A. Tamer, Int. J. Appl. Radit. Isotope 26, pp. 676~682(1975). 9. G. Belluomini, A. Delfino, L. Manfra and V. Petrone, Int J. Appl. Radit. Isotope ,Vol 29, pp. 453~459(1978).
10. H. A. Polach and S. K. Gupta, Radiocarbon Dating at ANU(Australia : ANU Printing Services, 1985), pp. 28~46.
11. M. A. Tamer, Science, Vol1. 132, p 668~669(1960). 12. H. A. Polach, Radiocarbon, Vol. 29, No. 1, pp. 1~11(1987) .1
13. 손보기, 장호수, 조태섭, “밭갈 조사 진행경과와 연대측정”, 「자연과 옛사람의 삶 : 자연환경조사 - 고고학 밭갈보고서」, 일산새도시개발지역 학술조사보고1(1992), p. 34.
14. 「安眠島古南里貝塚」, 漢陽大學校博物館叢書 第19輯(1993), p. 198.