

Optimization of CO₂ Direct Absorption Method for the Determination of Carbon-14 in Environmental Samples

Soo-Young Cho, Hyung-Joo Woo and Sang-Ki Chun

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, 30 Gusung-dong Yusung-gu, Taejon, 305-350

환경시료중의 방사성탄소 측정을 위한 CO₂ 직접흡수법의 최적화 연구

조수영 · 우형주 · 천상기

한국자원연구소 지구환경연구부

(1998년 10월 12일 접수, 1999년 1월 8일 채택)

Abstract - The goal of this work was to optimize the liquid scintillation counting techniques for the determination of C-14 in environmental samples such as biological and air samples. Carbon-14 activities in most environmental samples were measured with direct CO₂ absorption method. The highest figure of merit was found through the variation of Carbosorb ETM and Permafluor VTM ratio, in the measurement windows. The best condition was 1:1 volume ratio. Average 2.35 g of CO₂ was reproducibly absorbed in the 20 ml mixture within 40 min. The counting efficiency determined by repeated analysis of NIST oxalic acid standard and the background count rate were measured to be 58.8 ± 1.4 % and 1.88 ± 0.06 cpm, respectively in case of saturated solution. The correction curves of counting efficiency for partially saturated solutions and for saturated solutions with quenching were prepared, respectively. The overall uncertainty of the sample specific activity for near background levels was estimated to be about 7 % for 4 hours counting at 95 % confidence level. The long-term stability of samples has been checked for all the counting techniques over a two week periods, and no apparent change in counting efficiency and background level was found at that time.

Key Words: CO₂ direct absorption method, radiocarbon, liquid scintillation counting, environmental samples, environmental radioactivity

요약 - 생체나 공기 등 일반 환경시료의 방사성탄소 측정을 위한 액체섬광측정기술의 최적화에 연구의 목적을 두었다. 일반 환경시료의 경우 CO₂ 직접흡수법을 적용하였으며, 이산화탄소 흡수제 Carbosorb ETM와 섬광용액 Permafluor VTM의 혼합비율을 1:1로 결정하였다. 이 20 ml 혼합용액에 포화 흡수되는 이산화탄소의 양은 평균 2.35 g 이며, 포집에 소요되는 시간은 약 40 분이였다. 백그라운드 계수율은 1.88 ± 0.06 cpm 이었으며, NIST 옥살산표준시료 측정결과 계측효율은 58.8 ± 1.4 % 이었다. 이산화탄소 흡수량에 따른 계측효율을 보정하기 위하여 소광보정곡선을 구하였다. 자연준위 시료의 경우 4시간 계측시 비방사능 측정에 따른 전반적인 오차는 95 % 신뢰도상 약 7 %이였다. 이 측정 방법에 대하여 2주 동안 시료의 안정성을 조사한 결과 계측효율과 백그라운드 계수율의 안정성을 의심할 만한 현상은 발견되지 않았다.

중심어: CO₂ 직접흡수법, 방사성탄소, 액체섬광계수법, 환경시료, 환경방사능

서론

C-14은 베타방출핵종(E_{max} : 0.156 MeV)으로서 반감기가 5,730년으로 길 뿐더러 먹이사슬을 통해

생체에 쉽게 흡수되므로 환경감시의 중요도가 큰 방사성 동위원소이다. 방사성탄소 측정에는 전통적으로 기체비례계수관법이나 벤젠합성에 따른 액체섬광계수법이 사용되어 왔으나, 합성과정이 복

잡하고 시스템운용에 특별한 기술이 요구되는 등 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 이러한 재래식 방법들이 방사성탄소의 붕괴에 따르는 베타선 측정에 의존하고 있는 반면 신기술인 가속기질량분석법(AMS: Accelerator Mass Spectrometry)은 시료중의 탄소원자를 직접 헤아리는 적극적인 방법이지만, 고가의 입자가속기가 기본장비로 요구된다는 점이 절대적인 제한요소가 된다. 따라서 일반환경시료의 측정에 요구되는 감도 및 정확도를 만족하는 경제적인 방법들의 개발이 요구되었다.

본 연구에서는 저준위 액체섬광계수기를 이용한 C-14 측정상 보다 단순하고 신뢰성 있는 방법을 확립하는데 목적을 두었으며, 상대적으로 처리빈도가 많은 일반 환경시료의 경우 방사능준위 및 측정법의 신속성, 정량성 등을 고려하여 CO₂ 직접 흡수법(ACM: Absorption Counting Method)을 적용하였다.

실 험

시료처리방법 및 보관

생체시료는 냉동건조 후 고압연소장치(PHONON)를 사용, 순간 연소시켜 발생되는 CO₂를 3 N NaOH 용액을 사용하여 탄산염 형태로 회수하는 방법을 택하였으며, 대기시료인 경우는 2 N 600 ml 의 NaOH를 포집제로 사용하였다. 탄산염 형태로 회수한 모든 환경시료는 일차적으로 1 N 염화암모늄 용액을 가하여 pH가 11.5 정도가 되도록 액성을 조절하므로써 BaCl₂ 용액을 가하여 BaCO₃를 생성시킬 때 소광 물질인 Ba(OH)₂가 생성되는 것을 방지하였다.[1] 이와 같이 형성된 BaCO₃을 여과—세척—건조한 후 제습제를 넣은 PE병에 넣어 보관하였다.

CO₂ 직접흡수법

가. CO₂ 흡수

CO₂ 흡수제로는 Packard사의 Carbosorb E를 사용하였으며, 이에 적합한 섬광용액으로는 Permafluor V를 이용하였다. Carbosorb E는 알칼리 아민계 화합물이며, Permafluor V는 톨루엔, 메탄올과 섬광용액의 혼합물로서 이 두 시약은 휘발성이 강하고 독성이 있으며 공기와의 접촉에 의해 쉽게 산화되는 성질을 가지고 있다. 따라서 이들 용액을 취급할 때는 고무장갑을 착용하고, 질소분위기의 글로브박스 내에서 작업을 수행하였으며, 제조된 혼합용액은 암갈색 병에 넣어 글로브박스 내에 보관하였다. 이 혼합용액은 흡수과정 전까지 계측용

바이알에 보관되므로 장기 보관시 용기의 기밀성이 문제가 될 수 있다. 그러나 바이알 마개를 Poly-cone lined urea screw capTM을 사용한 결과 상온에서 약 1개월까지의 감량분은 0.3 % 미만으로 보관성이 양호함을 확인할 수 있었다.[2]

CO₂ 직접흡수 시스템을 그림 1에 보이고 있으며[3], CO₂ 흡수절차는 다음과 같다. 먼저 250 ml 반응플라스크에 0.1 M에 해당되는 BaCO₃ 20 g을 넣고, 끓여 식힌 증류수 30 ml를 가한다. 등압적정식 분액깔대기에는 5 N HCl 50 ml를 넣은 다음 고순도 질소를 약 40 ml/min의 유량률로 흘리며 시스템을 수분간 세정한다. Carbosorb E와 Permafluor V 혼합용액 20 ml가 담긴 바이알을 파스퇴르 피펫이 장착된 테프론 홀더에 연결하여 무게를 측정하고 흡수라인에 연결한다. 자석식교반기를 작동시키고, 등압적정식 분액깔대기의 유량조절밸브를 조절하여 용액 적하 주기를 조절한다. 포화에 이르면 흡수관 후단의 물이 담긴 시험관내에 기포가 형성되며 배기가스의 유량률이 점점 증가한다. 기포가 초당 한 방울 정도 형성되기 시작한 후 정해진 시간동안 방치한 다음 혼합용액이 담긴 테프론 홀더의 무게를 다시 측정한다. 이로서 포집 전, 후 두 값의 차이를 흡수된 CO₂량으로 산정한다. CO₂가 흡수되면서 기화된 용액의 휘발분 대부분은 테프론 홀더 내부에 포집되며 이 값은 흡수된 CO₂량 2.35 g의 1 % 이하로 무시 가능하다. 20 ml 혼합용액에 포화 흡수되는 CO₂량은 2.350±0.012g으로서 포집량의 재현성이 우수하며, 포집에 소요되는 시간은 약 40 분이였다.

나. 방사선계측조건의 최적화

이산화탄소 포집 후 Carbo-sorb E와 Permafluor V의 최적 혼합비율결정, CO₂ 주입량에 따른 계측 효율 변화조사, 백그라운드 및 소광계수 측정이 이루어졌으며, 액체섬광계수기는 Wallac사의 Quantulus 1220을 이용하였다.

Carbosorb E와 Permafluor V의 총량은 20 ml로 고정한 상태에서 용액의 혼합비율을 변화시켰으며, 대리석을 이용하여 이산화탄소를 흡수, 포화시켰다. 각 경우 우선 한 시간씩 9회에 걸쳐 백그라운드를 계측한 다음, 톨루엔이 주성분인 C-14추적자 (~1,484dpm/100μl)를 100 μl 씩 가한 다음 30분씩 6회 반복하여 측정하였다.

혼합비를 결정한 다음 CO₂ 주입량에 따른 계측 효율변화를 조사하였다. 혼합용액에 대리석을 이용한 이산화탄소의 포집시간을 조절하므로써 흡수되는 CO₂의 양을 변화시킨 다음 각 경우에 대해

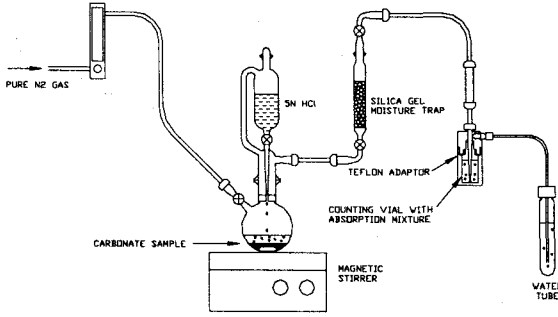


Fig. 1. Apparatus used for CO₂ release and re-absorption.

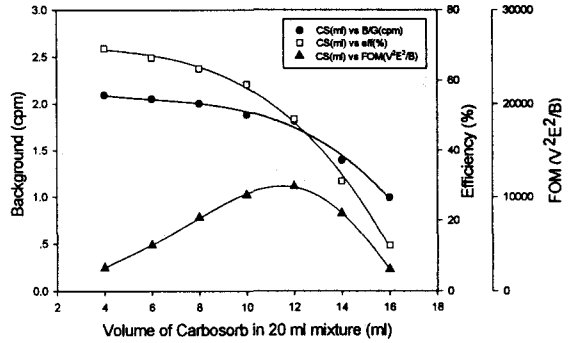


Fig. 2. Effect of Carbosorb E/Permafluor V ratio on background, ¹⁴C counting efficiency and FOM values.

한 시간씩 9회에 걸쳐 백그라운드를 계측하였다. 이어서 C-14추적자를 100 μl 씩 가한 다음 30분씩 6회 반복하여 계측하였다.

결과 및 논의

Carbosorb E와 Permafluor V의 혼합비율 결정

표 1에는 Carbosorb E(CS)와 Permafluor V (PF)의 조성을 달리했을 때 FOM(Figure Of Merit)이 극대화되는 ROI에 대한 백그라운드 계수율, 계측효율, 소광계수 및 FOM을 보이고 있으며, 이들의 변화를 그림 2에서 다시 살펴 볼 수 있다. ROI는 각 시료마다 FOM이 극대화 되는 영역을 설정하였다. 표 1에서 알 수 있듯이 CS/PF의 비율이 증가함에 따라 포화되는 CO₂의 양은 선형적으로 증가하며, 소광효과에 의해 검출효율은 현저히 감소함을 알 수 있다. CS/PF의 비율이 증가함에 따라 적정 채널 폭이 감소하며 이에 따라 백그

라운드 계수율도 현저히 줄어들음을 알 수 있다.

한편 검출한도가 극소화되는 즉, FOM이 극대화되는 조건은 CS:PF가 12:8로 측정되었다. 그러나 지금까지 기본조사를 10:10으로 하여 수행하였으며, 이 조건에서 12:8의 경우에 비해 효율이 크게 떨어지지 않으므로 본 연구에서는 Carbosorb E와 Permafluor V의 조성비를 10:10으로 결정하였다.

CO₂ 주입량에 따른 계측효율 변화조사

표 2에는 흡수된 CO₂의 양에 따른 백그라운드 계수율, 계측효율, 소광계수 및 FOM을 나타내고 있으며, 이들의 변화를 그림 3에서 살펴 볼 수 있다. 여기서 알 수 있듯이 CO₂의 양이 극히 작은 경우와 포화된 경우 백그라운드 계수율이 극소값을 보이며 비포화 된 경우 약 2.15 cpm 정도로 일정한 값을 보이고 있다. 또한 흡수된 CO₂의 양이 증가할수록 계측효율이 점증하는 경향을 볼 수 있다. 이로서 CO₂흡수에 따른 소광정도는 예상보다

Table 1. Optimization of Carbosorb E/Permafluor V mixing ratio.

mixing ratio CS:PF	saturated CO ₂ V (g)	optimum ROI (ch)	background B (cpm)	efficiency E (%)	quenching parameter SOP(E)	FOM (V ² E ² /B)
4 : 16	1.013	179-435	2.09	69.1	786	2,440
6 : 14	1.472	176-418	2.05	66.5	755	4,860
8 : 12	1.933	164-394	2.00	63.3	733	7,800
10 : 10	2.350	144-354	1.88	58.8	706	10,160
12 : 8	2.840	136-328	1.81	48.9	661	11,100
14 : 6	3.360	120-279	1.39	31.1	612	8,210
16 : 4	3.608	122-248	0.99	12.7	546	2,260

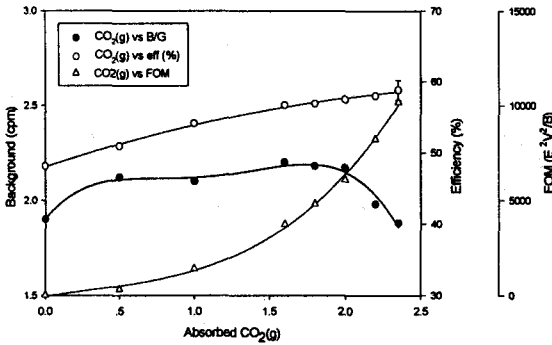


Fig. 3. Effect of CO₂ loading on counting efficiency and FOM values.

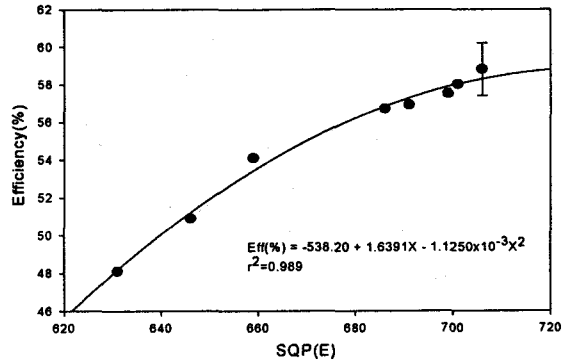


Fig. 4. Counting efficiency with quenching parameter SQP(E).

는 덜 심각하지만 계측효율 보정은 필수적인 과정으로 보정식의 변수는 CO₂ 흡수량 또는 소광변수가 될 수 있음을 알 수 있었다.[4,5]

그림 4는 소광변수 SQP(E)값에 따른 측정효율의 변화를 보여주며 소광변수가 측정효율을 결정하는 유용한 변수임을 알 수 있다. CO₂ 흡수량에 따른 측정효율 보정은 CO₂ 흡수제의 선풍특성이 보존된다는 전제하에 사용이 가능한 것이다. 그러나, 용액의 보관상태, 기간에 따라 이러한 가정이 성립되지 않으므로 CO₂ 비포화 이외에 별도의 소광요인이 작용함을 알 수 있다. 따라서 비포화시에는 흡수된 CO₂ 량을 변수로 하는 보정식을 이용하는 것보다 소광변수 SQP(E)값을 변수로 하는 소광보정이 바람직하다고 판단된다.

소광효과와 보정

일반적으로 CO₂ 포화용액의 SQP(E) 값은 640~700 정도로 나타났다. 본 실험에서는 여러 개

의 20 ml 혼합용액에 C-14추적자 (1,484 dpm/100 μl)를 100 μl씩 가한 다음 방사선 계측을 하여 주입 방사능의 상대 표준편차가 1% 정도로 재현성이 있음을 우선 확인한 후, 각 용기에 CCl₄를 5 μl 단계로 40 μl 까지 섞어 소광변수의 범위가 618~700인 8개의 표준시료를 제조하였다. 각 시료를 계측하여 그림 5와 같은 소광보정곡선을 얻을 수 있었으며, 여기서 작성된 소광보정곡선과 CO₂ 비포화에 따른 보정곡선을 비교해 볼 수 있다. SQP(E)가 700정도일 때 두 곡선은 비교적 잘 일치하지만 SQP(E)가 감소하면 서로 벗어남을 알 수 있다. 이산화탄소를 포화시킨 시료의 경우에도 흡수용액의 선풍특성 변화에 의해 SQP(E)값이 640 까지 감소하는 경우가 있으며, 이 때 두 보정식에 의한 측정효율은 약 2%가량 차이를 보인다. 이는 Carbosorb의 소광현상과 CCl₄의 소광현상이 다소 다르게 작용한다는 것을 보여주는 것이다. 소광요인은 매우 다양하며, CCl₄ 주입에 의해

Table 2. Effect of CO₂ loading on counting efficiency and quenching parameters (Cocktail mixture: 10ml Carbo-Sorb E + 10ml Permafluor V).

absorbed CO ₂ V (g)	background B (cpm)	efficiency E (%)	quenching parameter SQP(E)	FOM (V ² E ² /B)
0.0	1.90	48.1	631	0
0.5	2.12	50.9	646	310
1.0	2.10	54.1	659	1,390
1.6	2.20	56.7	686	3,740
1.8	2.18	56.9	692	4,810
2.0	2.17	57.5	699	6,090
2.2	1.98	58.0	701	8,220
2.35 (sat.)	1.88±0.06	58.8±2.0	706	10,160

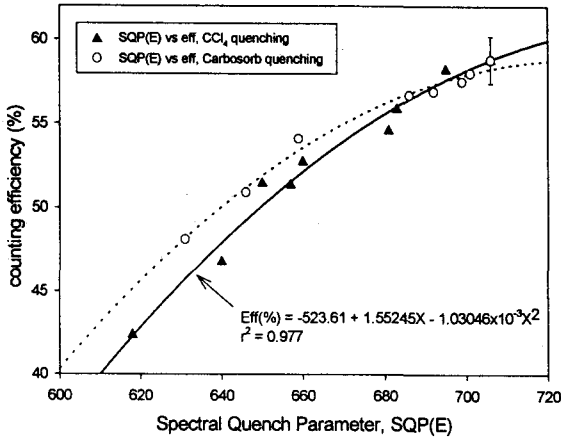


Fig. 5. Correlation curve of counting efficiency and spectral quench parameter SQP(E).

형성된 인위적인 소광현상의 대표성(일반성)은 추가 연구대상이 된다고 할 수 있다. 그러나 환경시료 측정시 시료부족으로 인해 이산화탄소가 비포화 되는 경우는 극히 드물며, ACM법으로 측정된 비방사능의 95 % 신뢰도를 갖는 상대오차가 약 7 %인 점을 감안하면 본 실험에서 작성된 그림 4의 소광보정식의 일반시료 적용에는 무리가 없다고 판단된다.

장기간의 안정성 조사

NIST 옥살산표준시료 SRM-4990C와 대리석을 이용하여 표준시료와 백그라운드 시료를 제조한 다음 이를 약 2주간 매일 측정하여 계측효율과 백그라운드 계수율의 재현성을 조사하였다. 측정시간은 각각 4시간, 8시간이었으며, 측정자료를 통계처리하였을 때 표준시료와 백그라운드시료에 대한 reduced chi-square값은 각각 1.11, 0.62로 계산되

었다. 이는 χ^2 분포상에 62 %, 22 %의 확률에 해당되며, 통계적인 분산 이외에 측정상의 안정성을 의심할 수 있는 현상은 발견되지 않았다. 이를 통하여 바이알의 기밀성과 측정시료의 안정성을 파악할 수 있었다.

정량성 조사 및 검출한도

NIST 옥살산 표준시료 SRM-4990C를 이용한 CO₂발생-포화흡수-측정-정량 실험을 3회 반복하여 측정효율을 조사하고, 3조의 백그라운드시료를 준비하여 신뢰성 있는 백그라운드 계수율을 결정하였다. 백그라운드시료 계측시간은 각각 8시간이며 95 % 신뢰도를 고려하였을 때 백그라운드 계수율은 1.878±0.063 cpm이었다. 표준시료는 각각 8시간 계측하였으며 95 % 신뢰도로 구간추정을 할 때 측정효율은 58.8±1.4 %로 측정되었다. C-14 비방사능이 자연계수율 수준인 시료를 계측할 때 시료의 비방사능에 대한 오차를 평가하면 다음과 같다. 우선 시료계측시간을 4시간으로 하고 백그라운드를 제한 순계수율을 6 cpm으로 가정한다. 위에서 결정된 백그라운드 계수율과 계측효율을 이용하면 방사능(dpm)은 10.2±0.67 dpm으로 계산되어 95 % 신뢰도를 고려한 상대오차가 약 6.7 %로 계산된다. 백그라운드계수율의 오차를 고려하지 않아도 상대오차가 약 6.6 %로서 거의 차이가 없다. 최종 비방사능(dpm/gC)을 계산할 때 흡수된 CO₂량에 대한 측정오차를 별도로 고려해야 하나 이는 이미 측정효율에 따른 오차에 반영이 되었다고 볼 수 있으며, 최종 오차에 미치는 영향은 무시 가능하다고 할 수 있다.

확립된 측정법의 신뢰성을 평가하기 위해 다시 NIST 옥살산표준시료를 이용하여 CO₂발생-포화흡수-측정-정량 실험을 4회 반복하였으며 표준값에 대한 측정값의 비율은 평균 1.012±0.023 이었

Table 3. Result of test run of absorption counting method with a C-14 reference material, IAEA-C3.

test	absorbed CO ₂ (g)	Spectral Quench Parameter SPQ(E)	counting efficiency (%)	count rate (cpm)		dpm/gC		activity ratio (meas./cert.)
				gross	net	measured	certified ¹⁾	
#1	2.355	661	52.3	8.05	6.08	18.1±1.2*	17.55	1.031±0.005
#2	2.350	663	52.7	7.96	5.99	17.7±1.2*	17.55	1.009±0.005
#3	2.354	660	52.1	8.10	6.13	18.3±1.3*	17.55	1.043±0.005
						avg. 18.0±0.3**		avg. 1.028±0.017*

¹⁾ C-14 activity of IAEA-C3(cellulose): 129.41±0.06 pMC(percent Modern Carbon : $\delta^{13}C = -24.91 \pm 0.49$)

* the overall uncertainties at 95% confidence level.

** a standard deviation of four determinations.

다. 이 측정실험을 통해 본 연구에서 개발된 직접 흡수법의 신뢰성을 확인할 수 있었다.

그러나 생체시료의 경우 연소과정이 선행되므로 이 과정을 포함한 전 시스템의 정량성을 확인하기 위해 IAEA의 C-14 표준시료, IAEA-C3(cellulose)에 대한 측정실험을 수행하였다. 표 3에서 확인할 수 있듯이 표준값에 대한 측정값의 편차는 3% 이내이었으며, 이러한 실험들을 통해 본 연구에 의해 개발된 측정법 전반에 대한 신뢰성을 검토할 수 있었다.

ACM 혼합용액의 CO₂ 포화량은 2.35 g(53.4 mmol)이며 이 양은 대기 3.56 m³에 함유된 CO₂ 량에 해당한다. 측정효율과 백그라운드 계수율을 각각 58.4%, 1.878 cpm이라 하고, 측정시간을 100 분으로 가정하면, 대기시료 측정상의 검출한도는 MDA=5.1 mBq/m³로 추정되며 이를 탄소무계당의 비방사능으로 환산하면 MDA=28 mBq/gC 이 된다.

결론

환경시료의 방사성탄소 측정법으로서 방사능준위 및 시료준비의 단순성, 측정법의 신속성, 정량성 등을 고려하여 CO₂ 직접흡수법(ACM: Absorption Counting Method)을 개발하였다. ACM 법에서 FOM (Figure Of Merit)이 극대화되는 이산화탄소 흡수제 Carbosorb E와 섬광용액 Permafluor V의 최적혼합비율을 1:1로 결정하였으며, 시약처리는 질소분위기하의 글로브박스에서 행하였다. 20 ml 혼합용액에 포화, 흡수되는 이산화탄소의 양은 2.350±0.012 g으로서 재현성이 우수하였으며, 포집에 소요되는 시간은 약 40분이었다. 대리석으로부터 제조된 백그라운드 계수율은 1.88±0.06 cpm이었으며, NIST 옥살산표준시료 측정결과 비소광시료의 경우 계측효율이 58.8±1.4%

이었다.

소광제인 CCl₄의 주입량을 조절하여 임의로 소광변수, SQP(E)값을 변화시켜 소광보정식을 구하였다. 자연준위의 시료의 경우 4시간 계측시 비방사능 측정에 따른 전반적인 오차는 95% 신뢰도 상 약 7%이었다. 제조된 측정시료의 장기간 안정성을 약 2주간에 걸쳐 조사하였으며, 안정성을 의심할 만한 변화는 보이지 않았다. 이로써 일반 환경시료의 경우 CO₂ 직접흡수법이 분석의 정확도 및 감도면에서 신뢰성 있는 방법임을 확인하였다.

참고문헌

1. K. Pfeiffer, D. Rank, M. Rschurlovits, "A Method for Counting 14C as CaCO₃ in a Liquid Scintillator with Improved Precision" *Inet. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 32 665-667 (1981).
2. R.M. Qureshi, R. Aravena, P. Fritz and R. Drimmie, "The CO₂ absorption method as an alternative to benzene synthesis method for 14C dating" *Applied Geochemistry*, 4 625-633(1989).
3. R.R. Rao, R.W.D. Killey, "Quantitative Separation and Determination of Inorganic and Organic Forms of Total Carbon and Rdiocarbon in Natural Waters and Application at a Radioactive Waste Management Site" *Radiochimica Acta*, 65 63-74(1994).
4. H. Kawamura, N. Matsuoka, Y. Takashima, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 173 323(1993).
5. H. Kawamura, N. Matsuoka, Y. Takashima, "The 4th low level counting seminar using liquid scintillation analyzer", Tokyo, Japan, Packard Instrument Company(1994).