

액체섬광계수기를 이용한 지하수의 ¹⁴C 측정에서 휘발성유기화합물(VOC)에 대한 소광곡선

이길용* · 조수영 · 윤윤열 · 고경석 · 김용제

한국지질자원연구원 지하수지열연구부

Quenching Curves for VOCs in the Analysis of Groundwater ¹⁴C using Liquid Scintillation Counter

Kil Yong Lee* · Soo Young Cho · Yoon Yeol Yoon · Kyung-Seok Ko · Yongje Kim

Groundwater and Geothermal Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)

ABSTRACT

Optimal quenching curves have been studied for the accurate analysis of ¹⁴C in groundwater polluted by reducing efficiency of volatile organic compounds (VOCs) in liquid scintillation counter (LSC). The quenching parameters (SQP(E)) were measured for ten VOCs such as benzene, toluene, ethylbenzene, o-(m-,p-)xylene, trichloroethylene (TCE), tetrachloroethylene(PCE), carbon tetrachloride and chloroform. The quenching curves were plotted using ¹⁴C standard solution and chloroform as a quenching agent. Optimal plotting conditions were determined for standard solution, LSC measuring time and the concentration of chloroform. The quenching effects of chlorinated organic compounds such as TCE, PCE, carbon tetrachloride and chloroform were greater than those of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene). Optimum measuring time was 100 minutes for 7,000 dpm/mL standard solution. A few mL of chloroform should be added for good quenching curves. These quenching curves have good correlation coefficients (> 0.99) and the curves could be applied to accurate analysis of ¹⁴C in groundwater and tap water.

Key words : Quenching Curve, ¹⁴C, VOC, Groundwater, LSC

요 약 문

액체섬광계수기(liquid scintillation counter: LSC)를 이용한 지하수 ¹⁴C의 측정에서 휘발성유기화합물(volatile organic compounds: VOC)에 따라 소광효과(quenching effect)를 정확하게 보정할 수 있는 최적 소광곡선(quenching curve)의 작성조건을 조사하였다. 우선, VOC에 따른 소광효과를 알기위하여 benzene, toluene, ethylbenzene, o-(m-,p-)xylenes, trichloroethylene(TCE)과 tetrachloroethylene(PCE), carbon tetrachloride, chloroform과 같은 주요 지하수오염유기물에 의한 소광인자(spectral quench parameter of the external standard, SQP(E))를 측정하였다. 소광곡선은 ¹⁴C 표준용액과 chloroform 소광시약을 이용하여 작성하였으며 ¹⁴C 표준용액의 비방사능(specific activity, dpm/mL), LSC 측정 시간, 소광시약 농도 등의 최적조건을 도출하였다. 소광효과는 분자 내에 염소원자를 포함하지 않는 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, o-(m-,p-)xylenes) 보다 염소원자를 포함하는 TCE, PCE, carbon tetrachloride와 chloroform에서 매우 높게 나타났다. 실험에서는 여건상 ¹⁴C 비방사능이 7,000 dpm/mL 정도의 표준용액을 사용하였는데 이 경우 LSC 측정시간은 100분, 소광시약으로 chloroform을 사용할 경우 수 mL의 첨가량이 적당하였다. 이러한 조건으로 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, m-xylene)에 대해 작성한 소광곡선의 상관계수(coefficient of correlation)는 0.99이상으로 통계학적으로 신뢰할 수 있는 값을 얻을 수 있었으며 이 소광곡선을 지하수와 수돗물의 ¹⁴C 측정에 적용한 결과 표준용액의 비방사능 값과 잘 일치하여 연구결과의 유효성을 확인할 수 있었다.

*Corresponding author : kylee@kigam.re.kr

원고접수일 : 2007. 8. 31 게재승인일 : 2007. 11. 29

질의 및 토의 : 2008. 2. 29 까지

주제어 : 소광곡선, ^{14}C , 휘발성 유기물, 지하수, 액체섬광계수기

1. 서 론

특정 유기화합물에 알파 혹은 베타선과 같은 전리방사선(ionization radiation)이 조사될 때 형광(fluorescence)이 발생하며 이 형광의 세기는 전리방사선의 세기에 비례한다. 방사선 조사 시 형광을 방출하는 물질(scintillator)을 이용하여 특정 방사성핵종에 적합한 섬광용액(cocktail solution)이 개발되었으며 섬광용액으로부터 방출되는 형광에너지를 다시 광전증배관(photomultiplier tubes; PMT)을 통하여 전기에너지로 변형·증폭시킴으로써 알파 혹은 베타 방출 방사성핵종의 방사능을 측정하는 방법이 LSC법이다(Knoll, 1979).

LSC에서 측정효율을 저하시키는 요인은 침전, 흡수, 흡착 등 다양한 물리화학적 작용들이 있다. LSC에서의 소광효과는 방사선이 섬광용액에 도달하는 것을 방해하는 화학적 소광(chemical quenching)과 형광에너지가 PMT에 도달하는 것을 방해하는 컬러 소광(color quenching)으로 구분 하는데 이들 소광효과는 모두 방사성핵종의 측정효율을 떨어트리는 요인으로 작용한다(Hariharan et al., 1997, Carles et al., 2004, Carles, 2006). LSC에서의 소광인자, SQP(E)는 고에너지 감마선 방출핵종에 의해 생성된 컴턴스펙트럼의 최고에너지(compton edge)로 표현된다. 감마선원으로는 ^{152}Eu , ^{133}Ba , ^{226}Ra 등이 일반적으로 사용되며 본 실험에 사용한 LSC에서는 ^{152}Eu 을 사용하고 있다. 이 SQP(E) 값은 상대적인 값으로 소광효과가 전혀 없는 이상적인 경우에(unquenched)에 1,000의 최대 값을 가지며 소광정도가 커질 수록 이 숫자는 점점 감소하게 된다(Villa et al., 2003).

지하수중 ^{14}C 의 측정은 지하수연대, 수문학 연구 등에 다양하게 사용되어 왔으며 최근에는 토양 및 지하수 유기 오염물의 이동, 정화연구에서 추적자(tracer)로서 이용되고 있다(Lowe and Hogg, 1992, Kazemi et al., 2006, Norton and Devlin, 2006, Butman et al., 2007, Eusterhuesa et al., 2007, Gaultiera et al., 2007).

본 실험은 토양·지하수에 오염된 VOC의 이동특성과 분해특성을 조사하기 위하여 ^{14}C 표지화합물 추적자를 이용하여 수행할 컬럼 및 배치실험의 사전실험으로서, LSC를 이용하여 다양한 VOC 혹은 VOC에 오염된 지하수에서의 ^{14}C 측정법에 관한 연구 중의 하나이다. ^{14}C 표준선원으로 만든 표준용액을 VOC나 지하수에 첨가한 다음 LSC로 측정하였으며, 이 과정에서 VOC 종류에 따라서

소광인자를 측정하고 이 소광인자와 측정효율의 상관성을 나타내는 소광곡선을 작성하고 이 곡선을 이용하여 측정효율을 보정하기 위한 일련의 연구를 수행하였다.

2. 실 험

2.1. 장치 및 재료

측정을 위해 사용한 LSC는 ultra-low-background Wallac 1220 QuantulusTM(Perkin Elmer Co.)이었다. 이 LSC는 외부방사선의 차폐와 백그라운드 안정화를 위하여 수동적 차폐(passive shielding)와 능동적 차폐(active shielding)를 측정기의 내외부에 장착하여 환경준위 및 극 저준위의 알파핵종과 베타핵종의 정밀측정에 적합하게 제작되어 있다. 또한 파형분석(pulse shape analysis: PSA)기능이 내장되어 있어 알파선과 베타선에 의해 생성된 파형 차이를 이용하여 이들을 구별할 수 있기 때문에 한 번의 측정으로 액체시료 중의 알파핵종과 베타핵종을 동시에 측정할 수 있다.

사용한 VOC는 대표적인 지하수오염 유기물로 알려져 있는 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, o-(m-, p-)xylene), TCE(trichloroethylene), PCE(tetrachloroethylene), chloroform, carbon tetrachloride의 10종이었다. 일반적으로 LSC에서는 Teflon, quartz 혹은 low-K glass vial을 측정 병으로 사용하며 quartz 및 합성 silica 측정 병이 측정에서 낮은 백그라운드 값으로 우수한 것으로 보고되고 있으나 본 실험에서는 측정감도(sensitivity)가 문제되지 않는 농도의 추적자 측정에 초점이 맞추어져 있기 때문에 22 mL 용량의 low-K glass vial(Perkin-Elmer, Co.)을 사용하였다. 섬광용액(cocktail solution)은 ^{14}C 의 측정에 적합한 Perkin-Elmer사의 Ultima Gold LLT를 구입하여 사용하였다. 표준용액을 만들기 위한 표준선원은 Amersham International(Amersham, UK)에서 제조한 캡슐형의 $[4-^{14}\text{C}]$ -cholesterol로 미국표준기술국(National Institute of Standard and Technology; NIST)에서 제작한 표준물질(Standard Reference Material; SRM, No 4222C)인 $[1-^{14}\text{C}]$ -n-hexadecane으로 검증하였을 때 $\pm 0.81\%$ 의 불확도로 인증되었다. 표준선원의 방사능세기는 106,000 dpm/capsule로 이것을 15 mL의 섬광용액에 용해시켜 실험에 사용하였으므로 이 표준용액의 비방사능(specific activity)은 7,067 dpm/mL이다.

2.2. 소광인자 측정

소광인자 측정은 다음과 같은 세 종류의 별도 실험으로 소광효과를 조사하여 수행하였다. 첫째, 10종 VOCs의 종류에 따른 소광효과, 둘째, 측정 병에 들어있는 용액의 부피에 따른 소광효과, 그리고 세 번째로는 소광시약(quenching agent)으로 널리 알려진 chloroform의 농도에 따른 소광효과로 구분하여 수행하였다. VOC 종류에 따른 소광효과를 조사하기 위하여 10개의 측정 병에 섬광용액 9 mL와 표준용액 1 mL를 주입하고, 여기에 10종의 VOC를 각 측정 병에 10 mL씩 넣어 잘 혼합한 후 측정하였다. LSC의 소광효과 측정에서는 각 측정 병의 방사능을 50,000-200,000 dpm/vial의 조건에서 10분간 측정하여 교정하는 것이 일반적인 방법이나, 본 실험에서는 표준용액의 방사능세기가 7,067 dpm/vial로 낮기 때문에 일반적인 방법에서와 같은 전 계수값(total counts)을 얻기 위하여 측정시간을 100분으로 길게 하는 방법을 선택하였다. 그러나, 소광효과가 너무 커서 측정효율이 매우 낮은 TCE, PCE, chloroform, carbon tetrachloride의 경우는 10시간 동안 측정하였다. 각각의 VOC에 대해서 측정된 스펙트럼으로부터 소광인자, SQP(E) 값을 측정하였다.

측정 병에 들어있는 용액의 부피에 따른 소광효과 측정 실험에서는 표준용액 1 mL와 섬광용액을 14 mL, 16.5 mL, 19 mL로 변화시키면서 SQP(E) 값을 조사하였다. 그 이하의 용액량은 실제 실험에서 적용되는 사례가 드물기 때문에 세 종류의 용액량에 대해서 SQP(E) 값을 측정하였다.

소광시약인 chloroform의 양에 따른 소광효과 조사에서는 10개의 측정 병에 섬광용액 14 mL와 1 mL의 표준용액을 넣고, 첨가하는 chloroform의 양을 0~230 μL 와 0~5 mL로 변화시키면서 chloroform의 양에 따른 SQP(E) 값을 측정하였다.

2.3. 소광곡선 작성

앞 절의 소광효과 조사실험에서 얻은 각 측정 병의 스펙트럼에서 얻은 SQP(E) 값과 측정효율의 상관곡선을 소광곡선(quenching curve)이라 하며 이것을 이용하여 소광효과로 인해 낮아진 측정효율을 보정할 수 있게 된다. 이 소광곡선을 작성하기 위해서는 소광효과가 어느 정도 차이가 있어야 하기 때문에 수 mL의 chloroform을 첨가하여 측정된 소광효과 값, SQP(E), 값을 이용하였으며 측정효율(ϵ)은 실험에서 얻은 ^{14}C 의 계측율(counts per min: cpm)을 실험에 사용한 ^{14}C 의 붕괴율(disintegration per min: dpm)로 나누어 줌으로써 계산하였다.

2.4. 주요 VOC에 대한 소광곡선

대표적인 지하수 오염 VOC인 BTEX에 대한 소광곡선을 작성하고 이것을 이용하여 SQP(E)와 측정효율(ϵ)의 상관식을 도출함으로써 소광에 의해 낮아진 측정효율을 보정하였다. 네 종류의 VOC별로 6개의 측정 병을 준비하고 각 측정병에 9 mL의 섬광용액과 1 mL의 표준용액을 넣은 다음 chloroform의 양은 0~8 mL로, VOC는 10~2 mL로 변화시켜 측정병의 총 용액을 20 mL가 되도록 한 다음 각 측정병의 스펙트럼으로부터 구한 SQP(E) 값과 ϵ 값을 이용하여 각 VOC에서의 chloroform 양에 따른 소광곡선을 작성하고 SQP(E)와 ϵ 의 상관식을 도출하였다.

2.5. 수돗물과 증류수의 ^{14}C 측정

Chloroform의 양을 변화시키면서 측정한 소광인자, SQP(E) 값과 이때의 측정효율을 이용하여 작성한 소광곡선의 적합성을 확인하기 위하여 수돗물과 증류수의 측정에 적용하여 검토하였다. low-K glass vial에 섬광용액 9 mL를 넣고, 앞의 실험에서 사용한 표준용액 1 mL를 넣은 다음 수돗물과 증류수 10 mL를 각각 넣어 잘 흔들어 주었다. LSC를 이용하여 100분간 방사능을 측정하였으며, 수돗물과 증류수 스펙트럼에서 각각의 SQP(E) 값을 측정하고 앞에서 작성한 소광곡선 식에 대입하여 측정효율을 산출한 다음 주입한 표준용액의 방사능과의 일치성을 검토하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 소광인자 측정

3.1.1. VOC의 영향

각 VOC에 함유된 ^{14}C 베타스펙트럼의 가장 높은 에너지로부터 구한 SQP(E) 값과 계수율(CPM)을 Table 1에 나타내었다. Benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, m-xylene, p-xylene의 경우는 SQP(E) 값이 모두 860~870으로 소광효과가 거의 같고 계수율도 비슷하게 나타났다. 그러나, TCE, PCE, carbon tetrachloride, chloroform과 같은 염소원자를 가지는 VOCs들은 SQP(E) 값이 500이하로 소광효과가 크며 계수율도 매우 낮아짐을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 밀도가 0.86 g/mL 정도인 BTEX에 비하여 밀도가 1.4 g/mL로 큰 이들 VOCs들의 자기흡수효과(self absorption effect)로 인해 ^{14}C 베타에너지가 PM tube로 충분히 전달되지 못하기 때문이다. 특히 TCE와 carbon tetrachloride의 염소원자가 분자내에 네 개가 들어있는 경우 SQP(E) 값이 각각 357, 254로 소광

Table 1. Comparison the quenching parameters for ten VOCs in C-14 beta spectra

VOCs	Counting time	Total counts	Count rate, CPM	SQP(E)
Benzene	100 min	612700	6127	867.2
Toluene	100 min	603200	6031	870.8
Ethylbenzene	100 min	596500	5964	868.4
o-Xylene	100 min	602200	6021	869.2
m-Xylene	100 min	598400	5983	868.9
p-Xylene	100 min	600600	6005	864.1
TCE	10 h	242100	403.4	486.7
PCE	10 h	6017	10.02	357.9
Carbontetrachloride	10 h	525.8	0.876	254.3
Chloroform	10 h	241700	402.8	479.2

*: Solution of each vial consist of 9 mL of cocktail solution (Ultima Gold-LLT), 1 mL of standard solution (7,067 dpm/mL), and 10 mL of each VOC. Counting times are 100 min for benzene, toluene, ethylbenzene, three xylenes, and 10 h for other VOCs.

효과가 매우 크며 계수율도 BTEX에 비하여 1%와 0.1% 정도로 이들 VOC의 경우는 LSC를 이용하여 ^{14}C 을 직접 측정한다는 것은 사실상 불가능할 것으로 판단된다.

3.1.2. 측정용액 양의 영향

소광인자와 측정효율사이의 상관성을 나타내는 소광곡선을 작성하기 위해서는 소광시약을 적절히 첨가해야 되며, 소광시약의 소광능력에 따라서 첨가하는 양이 수 μL 에서 수 mL가 될 수도 있기 때문에 실험과정에서 측정 병에 들어가는 측정 용액의 양이 다소 차이가 날 수 있다. 이 실험에서는 이와 같이 측정 용액의 양이 변할 때 스펙트럼의 SQP(E)와 계수율의 변화를 조사하기 위하여 수행되었다. 섬광용액인 Ultima Gold LLT의 양을 변화시키면서 SQP(E) 값과 계수율에 대한 영향을 조사한 결과, 측정 병에 들어있는 총 용액(표준용액 및 시료용액)의 부피가 15 mL에서 20 mL로 증가할 때, SQP(E)값은 871에서 858로 낮아졌으나 이때의 계수율 평균이 $6,018 \pm 43$ 으로 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 소광곡선 작성을 위한 측정용액의 부피는 15 mL에서 20 mL의 범위에서는 사용이 가능하다는 것을 알 수 있다.

3.1.3. 소광시약의 농도 영향

Fig. 1은 섬광용액 14 mL와 1 mL의 표준용액이 들어 있는 측정 병에 chloroform의 첨가량을 0~5 mL로 변화시키면서 측정한 스펙트럼들이다. 첨가한 chloroform의 양이 증가할수록, 즉 소광효과가 증가할수록 스펙트럼의 최고 에너지가 낮아지고 피크의 면적이 감소하여 계수율이

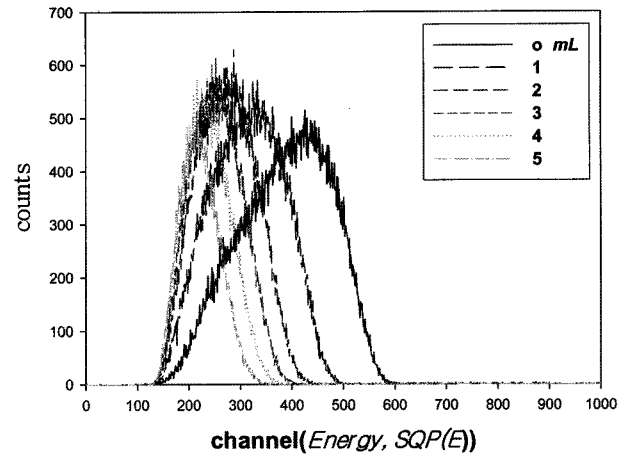


Fig. 1. ^{14}C beta spectra for different chemical quenching. Chloroform was used as chemical quenching agent to obtain quenched solution. Counting vials and cocktail solutions were low-K glass vials and Ultima Gold LLT, respectively.

낮아짐을 알 수 있다. Table 2는 10개의 측정 병에 섬광용액 14 mL와 1 mL의 표준용액을 넣고, chloroform의 양을 0~230 μL 와 0~5 mL로 변화시키면서 측정한 SQP(E) 값과 계수율(count rate, CPM)이다. Chloroform을 넣지 않은 10개의 측정 병의 SQP(E) 값과 계수율은 각각 869.8 ± 1.8 과 6058 ± 15 CPM으로 상대표준 불확도(relative standard uncertainty; RSD)값이 SQP(E)는 0.21%, 계수율은 0.24%로 정밀도(precision)가 매우 좋음을 알 수 있다. Chloroform의 양을 0~230 μL 로 변화시킨 실험에서는 SQP(E)값이 832가 최소 값이며 이때의 계수율은 5,921 CPM으로 chloroform을 넣지 않은 경우와 비교하여 계수율이 약 1.5%가 낮아져 chloroform을 넣지 않았을 경우와 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나, chloroform의 양을 0~5 mL로 변화시켜 측정한 실험에서는 SQP(E)값이 595까지 낮아졌으며 이때의 계수율은 2,431 CPM으로 chloroform을 넣지 않은 경우와 비교하여 매우 큰 차이가 남을 알 수 있다.

3.2. 소광곡선 작성

3.2.1. Chloroform첨가

소광곡선을 작성하기 위해서는 SQP(E) 값과 함께 측정 효율(efficiency, ϵ)을 알아야 한다. 측정효율은 아래의 식 (1)과 같이 전체수율(total counts)을 측정시간(counting time, min)으로 나누어준 단위 시간당 계수율(counts per min, CPM)을 알고 있는 표준용액의 방사능세기(disintegration per min, DPM)로 나누어 준 값이다.

Table 2. Variation of SQP (E) and count rate with the volume of chloroform

Vial No.	No Chloroform		Chloroform (0-230 μ L)			Chloroform (0-5 mL)		
	SQP (E)	CPM	Volume	SQP (E)	CPM	Volume	SQP (E)	CPM
1	871	6078	0	871	6056	0.0	871	6085
2	867	6042	5	870	6070	0.5	804	5695
3	872	6056	10	868	6021	1.0	770	5399
4	868	6049	15	870	6056	2.0	705	4600
5	871	6042	25	866	6042	2.5	688	4310
6	870	6063	45	862	6070	3.0	665	3943
7	870	6084	70	857	6013	3.5	647	3568
8	869	6052	110	849	5988	4.0	630	3234
9	868	6047	150	840	5970	4.5	612	2826
10	872	6069	230	832	5921	5.0	595	2431
Mean	869.8	6058	-	858.5	6021	-	698.7	4209
SD	1.8	15	-	13.8	49	-	89.9	1238

$$\epsilon(\%) = 100 \times \frac{CPM}{DPM} = 100 \times \frac{\text{total counts}}{\text{counting time, min} \times DPM} \quad (1)$$

Chloroform의 양이 증가함에 따라서 스펙트럼에서 측정된 SQP(E) 값과 표준방사성 용액으로부터 산출한 측정효율, ϵ 이 함께 감소하여 측정용액의 농도보다 측정값이 낮아진다. 소광곡선에서 SQP(E)와 측정효율(ϵ)의 관계는 아래의 식 (2)로 표현 될 수 있으며,

$$Y = b_0 + b_1x + b_2x^2 \quad (2)$$

여기에서, Y는 측정효율(%), x는 SQP(E) 값이다. 소광곡선을 이용하여 소광에 의해 낮아진 측정효율을 보정할 수 있고 측정용액의 방사능을 정확히 알 수 있게 된다. Fig. 2는 chloroform 첨가량에 따른 SQP(E)와 ϵ 의 관계를 나타낸 소광곡선이다. Chloroform을 mL와 μ L 단위에서 변화시켰을 때의 SQP(E)와 ϵ 의 소광곡선 식은 아래의 식 3-1), 3-2)와 같다.

$$Y = -354.9 + 0.9751x - 0.0005386x^2, r^2 = 0.9998, \text{ at mL range} \quad (3-1)$$

$$Y = -548.0 + 1.439x - 0.0008169x^2, r^2 = 0.8784, \text{ at } \mu\text{L range} \quad (3-2)$$

mL 단위 실험으로부터 작성한 소광곡선의 상관계수는 $r^2 = 0.9998$ 로 매우 좋은 직선성을 보이고 있어 측정효율의 보정에 사용해도 좋은 것으로 평가 된다. 반면에 μ L 단위에서 부피를 변화 시킨 경우에는 $r^2 = 0.8784$ 로 mL 단위 실험에 비하여 직선성이 떨어질 뿐만 아니라 SQP(E) 값 간의 차이가 거의 없어 이 상관계수를 SQP

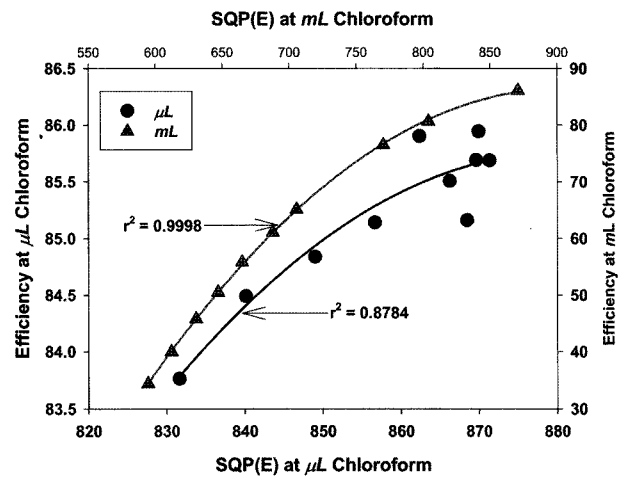


Fig. 2. Quenching curves plotted with different chloroform concentration in Ultima Gold LLT. The black and gray lines are the correlation curves from μ L and mL scales of chloroform, respectively.

(E) 범위가 넓은 소광효과가 일어날 때 사용할 경우에는 의심해 사용해야만 하는 부담을 갖게 된다(Miller and Miller, 1988). 따라서, 소광효과에 의한 측정효율의 보정을 하기 위해서는 SQP(E) 값의 변화 폭이 적어도 800 이상에서 500 정도의 범위에 들어오도록 소광시약의 종류와 양을 결정하는 것이 좋으며, 측정효율의 보정을 위해서는 chloroform의 경우 mL 단위의 변화를 주어야만 유용한 소광곡선을 작성할 수 있음을 알 수 있다.

3.2.2. BTEX의 소광곡선

Fig. 3은 BTEX에 0-8 mL의 chloroform을 첨가하여 작성한 소광곡선으로, 각 VOC에서의 소광곡선식은 아래의 4-1) ~ 4-5)와 같다.

Table 3. Comparison ¹⁴C efficiencies by quenching curves and calculation

Water	Activity, DPM	Counts, CPM	SQP (E)	Efficiency, %						
				using quenching curve*						using ¹⁴ C STD**
				UGL	BEN	TOL	EBN	XYL	Mean + SD	
Di-water	7,067	5,070	758	74.3	71.9	73.0	71.1	71.7	72.4 ± 1.3	71.7
Tap water		5,030	754	73.6	71.2	72.3	70.4	71.0	71.7 ± 1.3	71.2

*: Abbreviation; UGL = Ultima Gold LLT, BEN = Benzene, TOL = Toluene, EBN = Ethylbenzene, XYL = m-Xylene, Mean = Mean value of VOCs, BTEX=All VOCs,

** : The specific activity of ¹⁴C in standard solution was 7,067 dpm/mL.

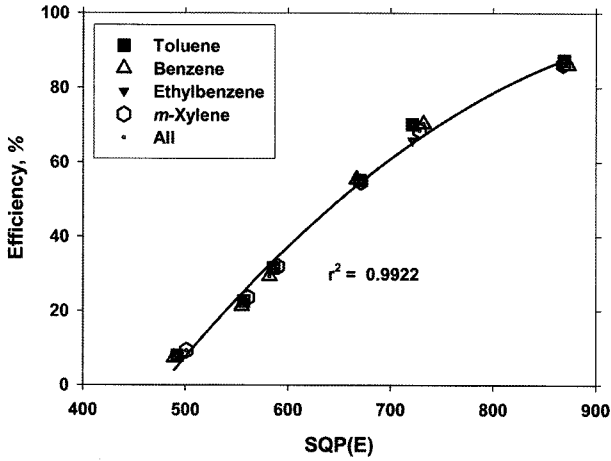


Fig. 3. Correlation curve of counting efficiency and spectral quench parameter obtained from different chloroform concentration in BTEX. Dot symbol is value of all the BTEX, other symbols are represented each VOC.

$$Y = -233.9 + 0.6371x - 0.0003083x^2, r^2 = 0.9900, \text{ for Benzene} \quad 4-1)$$

$$Y = -235.6 + 0.6405x - 0.0003078x^2, r^2 = 0.9910, \text{ for Toluene} \quad 4-2)$$

$$Y = -216.6 + 0.5856x - 0.0002719x^2, r^2 = 0.9944, \text{ for Ethylbenzene} \quad 4-3)$$

$$Y = -234.2 + 0.6339x - 0.0003038x^2, r^2 = 0.9952, \text{ for m-Xylene} \quad 4-4)$$

$$Y = -240.8 + 0.6567x - 0.0003211x^2, r^2 = 0.9919, \text{ for BTEX} \quad 4-5)$$

4-1)~4-4)의 각 VOC에 대한 소광곡선이나 4-5)의 BTEX 전체를 대상으로 작성한 소광곡선의 상관계수가 모두 0.99 이상으로 통계적으로 유효하다는 것을 알 수 있다.

3.3. 수돗물과 증류수의 ¹⁴C 측정

Table 3에 수돗물과 증류수의 측정에서 얻은 SQP(E) 값, 계수를 그리고 BTEX의 소광곡선으로부터 구한 측정효율

및 표준용액의 비방사능(specific activity, dpm/mL) 값만을 이용하여 계산한 측정효율을 나타내었다. 수돗물과 증류수의 방사능을 측정하여 베타스펙트럼을 분석한 결과 SQP(E) 값은 각각 754와 758로 큰 차이가 보이지는 않았다. 표준용액의 비방사능이 7,067 dpm/mL 이므로, 식 1)을 이용하여 계산한 측정효율은 수돗물은 71.2%, 증류수는 71.7% 이다. Table 2의 소광곡선 계수와 식 (3)에 SQP(E) 값을 대입하여 얻은 측정효율은 수돗물에서는 71.7 ± 1.3, 증류수에서는 72.4 ± 1.3으로 상대표준오차 1.8%의 정밀도를 가지고 있다. ¹⁴C 표준용액을 이용하여 계산한 측정효율은 수돗물은 71.2%, 증류수는 71.7%로 소광곡선을 이용한 측정효율 값과 잘 일치하였다.

4. 결 론

VOC 혹은 VOC로 오염된 지하수의 측정에서 측정효율에 커다란 영향을 주는 소광인자(SQP(E))를 10종의 VOC에 대하여 조사한 결과, BTEX의 경우 SQP(E) 값이 864~871이고 이때의 측정효율은 85~87%로 소광효과와 측정효율이 큰 차이가 없었으나, 반면에 분자내에 염소원자를 가지고 있는 TCE, PCE, chloroform 그리고 carbon tetrachloride의 경우는 SQP(E) 값이 500 미만으로 측정효율에도 커다란 영향을 미침을 알 수 있었다. 특히, 분자내에 염소원자 네 개를 가지고 있는 carbon tetrachloride와 PCE의 경우는 측정효율이 1% 미만으로 사실상 이들 VOC 자체에 존재하는 ¹⁴C를 LSC로 측정한다는 것은 특수한 전처리 과정 없이는 불가능하였다. 소광곡선을 작성하여 VOC에 의한 섬광용액의 소광효과를 보정해 주기 위해서 적합한 실험조건은 다음과 같다. 첫째, ¹⁴C 표준용액의 비방사능에 따라서 차이가 있겠지만, 본 실험에서와 같이 7,000 dpm/vial 정도의 조건에서는 100분 정도의 측정시간이 필요하고, 둘째, 소광시약으로 chloroform을 이용할 경우 수 mL의 첨가량이 필요하다. 이와 같은 조건으

로 지하수 주요 유기오염 유기물인 BTEX에 대한 소광곡선을 작성한 결과 소광인자, SQP(E) 값과, 측정효율, $\epsilon(\%)$ 의 상관계수(coefficient of correlation)는 모두 0.99 이상으로 통계학적으로 신뢰할 수 있는 값을 얻을 수 있었다. 수돗물과 증류수의 적용 실험결과에서도 소광곡선을 이용한 측정효율의 보정이 ^{14}C 표준용액을 이용하여 계산한 값과 10% 편차 이내로 일치함을 확인 할 수 있었다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘청정 대용량 지하수자원 확보 기술개발(07-3211)’ 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Butman, D., Raymond, P., Oha, N. H., and Mulla, K., 2007, Quantity, ^{14}C age and lability of desorbed soil organic carbon in fresh water and seawater, *Organic Geochemistry*, **38**(9), 1547-1557.
- Carles, A.G., 2006, Synergic quenching effects of water and carbon tetrachloride in liquid scintillation gel samples, *Applied Radiation and Isotopes* **64**, 1505-1509.
- Carles, G., Gunther, E., Garcia, G., and Malonda, A.G., 2004, Ionization quenching in LSC, *Applied Radiation and Isotopes*, **60**, 447-451.
- Eusterhuesa, K., Rumpelb, C., and Kögel-Knabner, A., 2007, Composition and radiocarbon age of HF-resistant soil organic matter in a Podzol and a Cambisol, *Organic Geochemistry*, **38**(8), 1356-1372.
- Gaultiera, J., Fahrenhorsta, A., Cathcartb, J., and Goddardb, T., 2007, Degradation of [carboxyl- ^{14}C] 2,4-D and [ring-U- ^{14}C] 2,4-D in 114 agricultural soils as affected by soil organic carbon content, *Soil Biology and Biochemistry*, in Press.
- Hariharan, C., Vijaysree, V., and Mishra, A.K., 1997, Quenching of 2,5-diphenylcazole(PPO) fluorescence by metal ions, *J. Luminescence*, **75**, 205-211
- Kazemi, G. A., Lehr, J. H., and Perrochet, P., 2006, Groundwater Age, John Wiley & Sons, New Jersey, p. 325.
- Knoll, G.F., 1979, Radiation Detection and Measurement, John Wiley & Sons, New York, p. 816.
- Lowe, D.J. and Hogg, A. G., 1992, Application of New Technology Liquid Scintillation Spectrometry to Radiocarbon Dating of Tephra Deposits, New Zealand, *Quaternary International*, **13/14**, 135-142.
- Miller, J.C. and Miller, J.N., 1988, Statistics for Analytical Chemistry, 2nd Ed, John Wiley & Sons, New York, 104-109.
- Norton, G.A. and Devlin, S.L., 2006, Determining the modern carbon content of biobased products using radiocarbon analysis, *Bioresource technology*, **97**, 2084-2090.
- Villa, M., Manjon, G., and Garcia, L., 2003, Study of colour quenching effects in the calibration of liquid scintillation counters: the case of Pb-210, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. Sect. A*, **496**(2-3), 413-424.