

환경시료중의 ^{14}C 측정 및 감시기술 소개

양양희, 이갑복, 강덕원, 김진길* 김현태*, 이기현*
한전 전력연구원,*하나검사기술(주)

E-mail: dwkang@kepri.re.kr

중심어 : 방사성탄소(^{14}C), 검출하한치, 환경시료, C-유기화합물, 현대탄소

서론

환경시료중의 ^{14}C 방사능농도를 측정하는 경우, 고려해야 할 주요 항목으로는 감도, 정량성, 소요시간 및 비용 등이 있으며 그중 감도 즉 검출하한은 시료의 종류, 비방사능에 따라 달라진다. 특히 원전 주변의 환경시료의 경우 감도상 현대탄소 측정이 가능한 측정기술의 운영이 요구된다. 대기 중의 CO_2 농도는 1860년대 $270\sim 295\text{ml/m}^3$ 수준에서 산업혁명 이후의 화석연료의 사용에 따라 1974년 331ml/m^3 수준까지 증가한 것으로 보고되고 있다. 1985년도에는 약 $340\pm 0.4\text{ml/m}^3$ (182mgC/m^3) 수준을 나타내었으며, 현재의 112PMC (Percent Modern Carbon)로 가정하면 이는 단위 공기부피당 46mBq/m^3 (1.24pCi/m^3)의 방사능에 해당된다. 112PMC는 6.81pCi/gC (252mBq/gC)에 해당되며, 환경시료중의 방사성탄소 측정시 바탕값이라 할 수 있다.

저준위 방사능측정의 대표적인 ^{14}C 연대측정의 경우 기체비례계수관법이나 벤젠합성을 이용한 액체섬광법이 전통적으로 사용되어 왔으나 이들 방법은 시료처리시스템이 복잡하고 시스템운전에 고도의 기술이 요구되며, 소요시간이 길다는 단점을 갖고 있다. 이에 대한 대안으로 적절한 CO_2 흡수제를 이용하는 액체섬광계수법(Liquid Scintillation Counting)이 최근 들어 활발히 활용되고 있으며, 최대오차는 ± 2 PMC 정도로서 최대 25,000년까지의 연대측정에도 활용될 수 있다.

정량성은 기존 방법에 비해 다소 떨어지나 단순성과 소요비용이 벤젠합성법에 비해 1/3 정도로 낮다는 점이 특히 환경시료에의 적용상 유리한 점이다. 다음에 지금까지 개발되어 활용되고 있는 시료 전처리 및 전반적인 측정기술을 개략적으로 소개하고자 한다.

시료처리 및 분석

1. 방사선 계측

다음의 표 1에 ^{14}C 계측에 활용되는 몇 가지 방법을 특정 예를 들어 비교하였다. 최소측정가능농도(LDC: Lowest Detectable Concentration)는 Currie의 식에 따랐으며 계측시간은 공히 100분으로 가정했다. 여기서 알 수 있듯이 탄산염을 이용하는 고체시료 계측법을 제외한 모든 방법이 자연계 수준인 46mBq/m^3 측정이 가능함을 알 수 있다. 다음에 방법별 특성을 소개하고자 한다.

(1) 고체시료 계측: 원통형 박창형 screen-wall GM 계수기를 이용하여 스테레스 스틸판 위에 도포된 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 분말에서 방출되는 베타선을 측정하는 방법으로서 초기에 일부 활용되었다. 그러나 불균일한 분산과 자체흡수효과 보정이 문제가 되어 정량성 및 감도는 떨어진다.

(2) 기체비례계수관법 (Gas Proportional Counting): 내부 충전기체로는 CO_2 , CH_4 및 C_2H_2 등이 쓰이며 특히 방사성탄소연대측정을 위한 저준위계수에 널리 활용되는 방법이다. 자동화된 시스템이 상업적으로

가용하지 않다는 점이 하나의 단점으로 지적된다.

Table 1. Comparison of methods for measuring ^{14}C .

	Internal Gas Proportional Counting	Liquid Scintillation using			Solid Source Counting BaCO_3
		Benzene	direct absorption	BaCO_3	
amount of Carbon, g	1	1	0.5	0.25	0.125
air volume, $V_{\text{Air}}(\text{m}^3)$	7	7	4	4	1
counting efficiency, $\epsilon(\%)$	95	80	60	45	1.8
background, B(cpm)	23	20	20	28	7
L_D^* , mBq/m^3	7.0	7.7	21	64	1620

* $L_D(\text{mBq/m}^3) = 7.82 \times 10^3 \cdot (B/T_C)^{1/2} \cdot 1/(\epsilon \cdot V_A)$, where T_C = counting time (min) and V_A = volume of air equivalent to the amount of sample added to scintillation cocktail.

2. 액체섬광계측법

액체섬광계측법은 방사성탄소측정을 위한 가장 단순하고 범용성이 있는 방법으로서, 1965년 이후 꾸준히 개발되어 현재 계측효율은 50%~90%, 바탕값이 0.3cpm~25cpm 정도이다.

3. 기타 LSC 기술

(1) 직접흡수법: $^{14}\text{CO}_2$ 를 액체섬광용액과 혼합이 가능한 적절한 용매나 염기에 직접 흡수시키는 방법으로서 방법상의 단순성으로 인해 ^{14}C 환경시료측정에 가장 널리 활용되는 방법이다. 용매로는 Xylene이나 톨루엔이 쓰이며, 염기로는 Hyamine, Phenethylamine, Ethanolamine, Methoxyethylamine 등이 쓰인다. NaOH 용액은 가장 단순하고 널리 활용되는 포집제중의 하나이다. 이외에 Carbo-sorb (M/S Packard Instr. Co.)은 아민계 화합물로서 CO_2 포집율이 8.5 mmol/cm³으로 우수하기 때문에 널리 사용된다.

(2) 탄산바륨 부유법: $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ 분말을 액체섬광용액에 부유시켜 측정하는 방법으로서 섬광용액 단위부피당 탄소주입율은 상대적으로 큰 편이나 속성상 불균일한 분포와 불균일한 입도분포로 인해 정량성은 떨어지는 편이다.

4. 가속기 질량분석법(AMS)

재래식 방법들이 방사성탄소의 붕괴에 따르는 베타선 측정에 의존하고 있는 반면 가속기 질량분석기술은 시료중의 탄소원자들을 직접 헤아리는 적극적인 방법이다. 총 계측효율을 1% 정도라 할 때 1%의 통계오차를 고려하면 백만개의 ^{14}C 원자가 들어 있는

시료로도 측정이 가능하며 요구되는 시료의 크기는 50 μg ~1mg 정도로서 재래법에 비해 1/1000 이하가 된다. 이외에 레이저흡수분광법이 ^{14}C , ^{13}C , ^{17}O , ^{18}O 및 ^{15}N 측정에 활용되고 있으며, 주로 오염된 환경내의 화학적 교환반응을 현장에서 직접 관찰하는데 일부 쓰이고 있다.

Carbosorb을 이용한 직접흡수측정법

1. 소요 시약

Carbosorb (B.P.: 60°C)은 amine계 화합물이며, 최대 CO_2 흡수용량은 8.5 mmol/cm³이나 실제 경험적인 흡수용량은 5.8mmol/cm³ 정도이다. Carbo-sorb에 적합한 액체섬광용액은 M/S Packard Instrument사의 Permafluor V(B.P.: 60°C)이며, 이는 톨루엔, 메탄올과 섬광용액의 혼합물이다.

2. $^{14}\text{CO}_2$ 흡수 및 계측

방사성탄소 시료의 일차적인 형태는 순수한 $^{14}\text{CO}_2$ 형태이며, 이 가스가 적절한 흡수관내에서 Carbo-sorb과 Permafluor를 1:2의 비율로 섞인 혼합용액 35cc에 흡수되어 포화된다. 이 중에 약 20~22ml가 계측용으로 사용된다. 방사선계측을 위해서는 계측효율에 대한 흡수제와 섬광용액의 최적 혼합비율이 결정되어야 한다.

Table 2. Liquid scintillation counting performance using the direct counting method.

counter type	via type	counting volume (mL)	weight of Carbon	blank count rate (cpm)	counting eff. (%)	factor of merit (FOM)	age limit (yrs B.P.)	
							counting time (min.)	
							700	1000
Beckman LS7500	glass	21	0.52	13.3	75	1.3	20,100	21,500
LKB Wallac 1220 uantulus	glass	20	0.48	1.4	60	3.3	27,600	9,050

결론

신뢰성 높은 ^{14}C 측정을 위해선 시료 준비과정의 단순성과 혼합물에 흡수된 $^{14}\text{CO}_2$ 의 양을 어떻게 하면 정확하게 측정하느냐에 달려 있다. Beckman과 Quantulus 계측기(표 2. 참조) 공히 사용 탄소의 무게 및 계측용 바이알의 부피는 같으나 바탕값의 차이에 의해 FOM(Figure Of Merit)값이 차이가 나고 재현성은 500~1000분 계측시 2 PMC보다 작으며, 최대 측정오차는 비슷한 수준으로 알려져 있다.