

유용성액체섬광체에 의한 ^{14}C 년대결정

안재석, 안정도

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《유물정리를 잘하여야 유물과 자료에 대한 종합적연구를 옹게 추진시킬수 있으며 분석과 종합을 잘하여야 년대를 확정하고 그 시기의 사회경제형편과 문화발전정도를 정확히 밝혀낼수 있습니다.》(《김정일전집》 제3권 124페이지)

력사유적유물에 대한 분석과 종합을 잘하는데서 유물의 절대년대를 정확히 결정하는 것은 매우 중요한 문제이다. 특히 5만년전까지의 년대를 정확히 결정하려면 유용성액체섬광체를 개발하고 ^{14}C 년대측정방법을 적용하여야 한다.[1-4]

론문에서는 유용성액체섬광체를 제조하고 측정체계를 구성한데 기초하여 력사유적의 절대년대를 높은 정확도로 측정하는 방법을 고찰하였다.

1. 유용성액체섬광체의 제조

1) 용매의 특성

용매로 m-크실롤과 벤졸을 선택하고 자외선가시분광감도계를 리용하여 파장을 220~400nm에서 변화시키면서 흡수스펙트르를, 분자형광분광감도계를 리용하여 파장이 300nm인 단색빛으로 1차용질인 PPO를 러기시킨 다음 발광스펙트르를 고찰하였다.(그림 1)

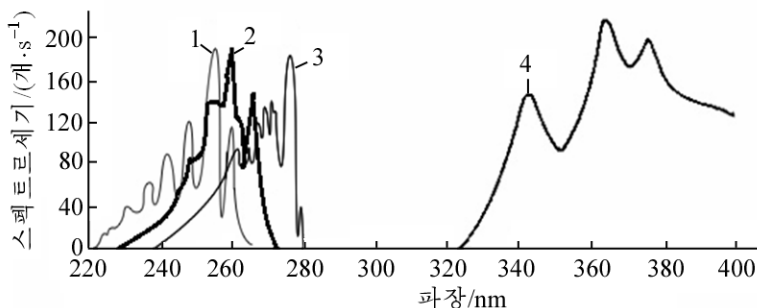


그림 1. 파장에 따르는 흡수 및 복사스펙트르세기

1-3은 벤졸, 크실롤, 톨루올의 흡수스펙트르, 4-PPO의 발광스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이 벤졸과 m-크실롤의 흡수스펙트르는 PPO의 발광스펙트르와 서로 겹치지 않았다.

2) 용질의 특성

1차용질의 량에 따르는 계수특성을 고찰하기 위하여 m-크실롤 1L속에 PPO와 부틸-PBD의 량을 변화시키면서 계수특성을 고찰하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 PPO는 4g에서, 부틸-PBD는 12g에서 계수값이 최대값에 이르며 부틸-PBD는 최대계수값을 주는 용질의 량이 PPO보다 많고 계수값도 작으므로 PPO가 더 우월하다는것을 알수 있다.

다음으로 1차용질의 량과 용매의 종류에 따르는 계수특성을 고찰하였다.(그림 3)

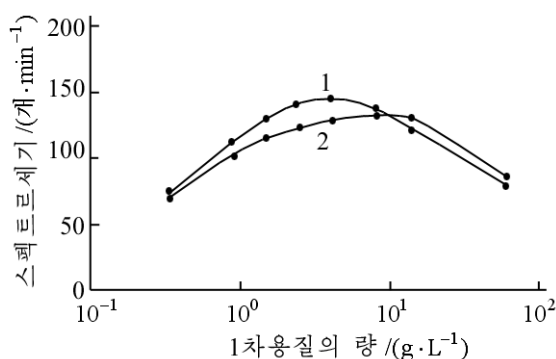


그림 2. 1차용질의 량에 따르는 계수특성
1-PPO, 2-부틸-PBD

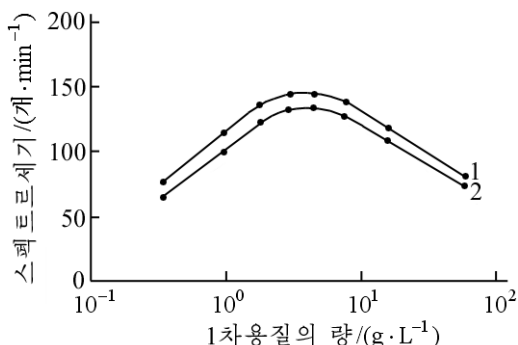


그림 3. 1차용질의 량과 용매의 종류에
따르는 계수특성
1-m-크실롤, 2-벤졸

그림 3에서 보는바와 같이 m-크실롤이 벤졸보다 계수특성이 더 좋았다. 여기로부터 액체섬광체의 용매로서 m-크실롤을 택하였다.

2차용질이 액체섬광체의 섬광특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 1차용질로서 PPO를 4g/L로 고정한 조건에서 2차용질 POPOP, DMPOPOP, BBOT, α -NPO의 량을 증가시키면서 계수속도를 측정하였다.(그림 4)

그림 4에서 보는바와 같이 2차용질의 량이 증가함에 따라 계수속도가 서서히 증가하는데 일반적으로 2차용질은 용해도가 낮으므로 지나치게 증가시킬수 없다. 그러므로 POPOP은 0.1g/L, DMPOPOP은 0.25g/L가 좋으며 BBOT와 α -NPO의 특성은 상대적으로 좋지 못하였다.

1차용질과 2차용질을 혼합한 경우의 특성을 고찰하기 위하여 m-크실롤 10mL에 1차용질과 2차용질을 우에서 고찰한 비율로 혼합하고 그것의 특성을 고찰하였다.(표 1)

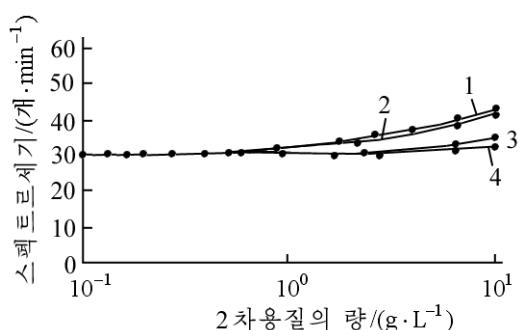


그림 4. 2차용질의 량과 계수속도사이의 관계
1-POPOP, 2-DMPOPOP, 3-BBOT, 4- α -NPO

표 1. 혼합용질의 계수특성

용질의 종류	$n_{\text{혼}}/(\text{개} \cdot \text{min}^{-1})$	$n_{\text{순}}/(\text{개} \cdot \text{min}^{-1})$	F
PPO+POPOP	7.6	59.6	21.6
PPO+DMPOPOP	7.8	58.6	20.9

표 1에서 보는바와 같이 1차용질과 2차용질을 혼합한 경우에 PPO+POPOP는 질지표가 21.6으로서 더 효과적이라는것을 알수 있다.

3) m-크실롤액체섬광체의 제조

용매로서 m-크실롤, 1차용질로서 PPO, 2차용질로서 POPOP를 택하고 m-크실롤액체섬광체를 제조하였다. m-크실롤 1L에 1차용질 PPO를 24g, 2차용질 POPOP 0.6g을 일정한 온도에서 용해시켜 m-크실롤액체섬광체를 만든다.

4) 계수효율의 결정

제조한 m-크실롤액체섬광체의 효율을 결정하기 위하여 표준원천($1\ 129\text{Bq/kg}$)을 리용

하였다. m-크실톨액체섬광체 10mL에 표준원천을 넣고 매일 30min씩 24d동안 측정하였다.(표 2)

표 2. ^{14}C 표준원천의 계수속도

No.	계수속도 /(개·min ⁻¹ ·g ⁻¹)	No.	계수속도 /(개·min ⁻¹ ·g ⁻¹)	No.	계수속도 /(개·min ⁻¹ ·g ⁻¹)	No.	계수속도 /(개·min ⁻¹ ·g ⁻¹)
1	66.29	7	65.38	13	64.90	19	65.37
2	65.22	8	65.18	14	64.29	20	64.54
3	65.25	9	64.86	15	64.92	21	64.84
4	64.35	10	65.02	16	64.92	22	65.63
5	64.40	11	65.78	17	64.71	23	66.29
6	65.52	12	65.33	18	64.99	24	64.72

측정값들의 평균은 $n = (65.11 \pm 0.23)$ 개/(min·g), 폰의 계수속도는 $n_{\text{폰}} = (1.98 \pm 0.012)$ 개/(min·g)이다. 이 값들로부터 계수효율을 구하면 93.2%이다.

2. 액체섬광체를 리용한 ^{14}C 방사능측정체계

1) 액체섬광계수장치의 구성과 특성

^{14}C 년대결정을 위한 유적유물시료는 방사선의 에네르기와 비방사능이 매우 작으므로 하여 높은 측정효율을 가지므로 폰이 작고 안정성이 높은 측정장치와 방법을 적용해야 한다.

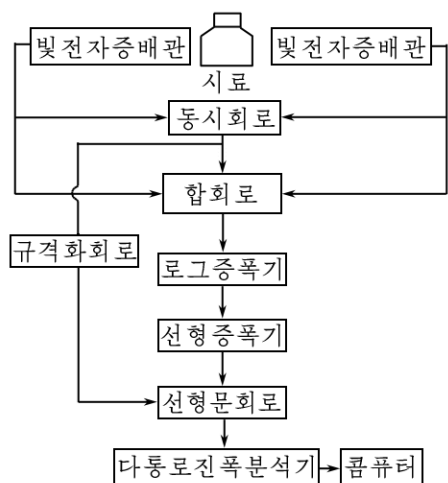


그림 5. 액체섬광계수장치의 구성도

장치의 구성도는 다음과 같다.(그림 5)

액체섬광계수장치는 2개의 빛전자증배관과 합회로, 로그증폭기, 선형증폭기, 선형문회로, 다통로진폭분석기 그리고 동시회로, 규격화회로, 컴퓨터, 타자기로 구성되어있다. 동시회로의 분해시간은 60ns이다.

시료병과 검출기는 연보호체속에 설치되어있으며 빛모임을 좋게 하기 위하여 반사체를 사용하였다.

에네르기대역은 0~2 000keV이며 이 값들은 로그적으로 배열되어있다. 이에 해당하는 대역은 1 000 통로까지이다.

측정시간은 0.01~999.99min까지 선택할수 있다.

$\pm 1\%$ 오차범위 내에서 ^{14}C 의 최대계수속도는 $6 \cdot 10^6$ 개/min이다.

2) 액체섬광계수장치의 안정성검토

^{14}C 절대년대결정에 리용되는 시료는 에네르기와 방사능이 매우 작으므로 시료의 방사능을 정확히 측정하려면 오랜 시간동안 측정하여야 한다.

장치의 안정성을 평가하기 위하여 ^{14}C 표준원천을 리용하였다. 측정은 매일 30min씩 20d동안 진행하였다.(그림 6)

방사성붕괴의 통계오차는 $\sigma = 22.83$ 이며 상대오차는 $\delta = 4.3\%$ 였다. 그림 6에서 보는바와 같이 20d간에 걸쳐 측정한 계수값들이 모두 $\pm 2\sigma$ 내에 들어갈뿐아니라 모든 측정값들이 $\sigma/2$ 내에 들어가므로 이 장치에서는 시간에 따르는 계수값의 변화를 무시할수 있다.

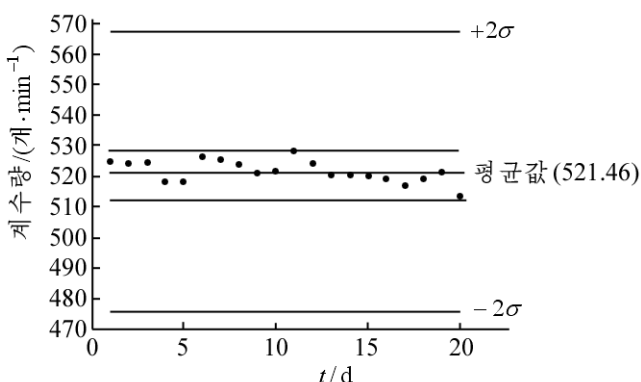


그림 6. 계수장치의 안정성평가

3) 시료병과 그 특성

시료병의 직경은 26mm, 높이는 60mm이며 용량은 20mL이다.

시료의 량이 15mL일 때 저카리유리, 석영, 폴리에틸렌, 테플론으로 만든 시료병의 특성을 고찰하였다.(표 3)

표 3. 각이한 재료로 만든 시료병의 특성

시료병	^3H 의 계수효율/%	폰 /(개·min $^{-1}$)	F
저카리유리	31.5	25.5	39
석영	31.5	11.5	86
폴리에틸렌	32.8	8.6	125
테플론	31.7	7.0	144

표 3에서 보는바와 같이 테플론시료병의 질지표가 제일 좋았다. 이것은 테플론이 빛 투과성이 좋고 벽에서의 흡수효과가 작고 폰이 작기때문이다.

4) 합리적인 계수통로설정

^{14}C 의 에너지스펙트르는 에너지가 낮은쪽에서 ^3H 의 에너지스펙트르와 겹쳐져있으므로 ^{14}C 에서 나오는 β 립자의 대부분이 측정되도록 합리적인 계수통로를 선택하여야 한다. ^3H 표준시료(17 325Bq)와 ^{14}C 표준시료(971.7Bq)를 리용하여 ^3H 의 영향을 측정하였다.(표 4)

표 4. ^{14}C 방사능측정때 ^3H 의 영향

통로	$^{14}\text{C}/(\text{개}\cdot\text{min}^{-1})$	$^3\text{H}/(\text{개}\cdot\text{min}^{-1})$	$^3\text{H} : ^{14}\text{C} / \%$
330~670	37 836.788	41 052.91	108.5
350~670	36 490.163	25 725.56	70.5
370~670	31 433.85	1 823.163	5.8
380~670	30 048.975	721.175 4	2.4
390~670	28 328.6	198.300 2	0.7
395~670	26 093.363	36.530 71	0.14
400~670	23 789.7	14.273 82	0.06

표 4에서 보는바와 같이 ^{14}C 를 측정하는 경우 ^3H 의 영향을 1%이하로 낮추기 위하여서는 계수통로의 아래한계를 390으로 하여야 한다.

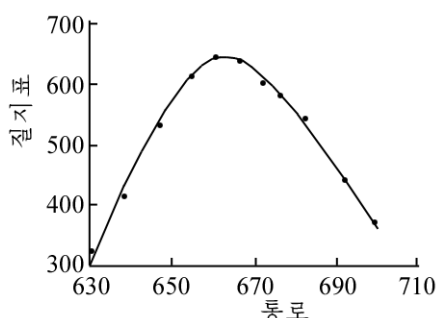


그림 7. 계수통로에 따르는 질지표변화

다음으로 질지표가 가장 큰 계수통로를 선택하기 위하여 통로의 아래한계를 390으로 놓고 통로의 윗한계를 변화시키면서 폰과 기록효율을 측정하고 질지표를 평가하였다.(그림 7)

그림 7에서 보는바와 같이 통로가 커짐에 따라 폰과 기록효율은 증가하다가 660통로에서 가장 큰 값에 도달하며 그 이상에서는 점차 감소하였다. 이것은 상대적으로 폰이 원천에서 나오는 방사선의 계수값보다 빨리 커지기때문이다.

이로부터 실험에서는 질지표가 가장 큰 390~660통로를 택하였다.

3. ^{14}C 절대년대결정방법

1) 시료의 준비

① 표준시료로 비방사능이 $1\,129\text{Bq/kg}$ ($67.74\text{개}/(\text{min}\cdot\text{g})$) 이며 β 비방사능결정의 절대오차값이 15Bq/kg ($0.9\text{개}/(\text{min}\cdot\text{g})$) 인 CO를 리용하였다.

우선 표준원천이 들어있는 유리암퇘에서 5mL를 분취하여 시료병에 넣고 여기에 섬광체 1mL를 첨가한 다음 ^{222}Rn 를 제거하기 위하여 20d동안 방치한다.

시료병을 측정장치에 설치하고 50min씩 10회 측정하였다.(표 5)

표 5. 표준시료의 계수값

시료명	시료량/g	$N_{\text{표}}/(\text{개}\cdot\text{min}^{-1})$									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
표준시료	4.462 7	161.3	162.3	161.7	159.0	161.3	160.1	162.2	160.0	160.9	160.3

표 5에서 보는바와 같이 평균계수속도는 $(160.91\pm 1.79)\text{개}/\text{min}$ 으로서 비계수속도는 $36.1\text{개}/(\text{min}\cdot\text{g})$ 이다. 폰을 고려하면 표준시료의 계수속도는 $35\text{개}/(\text{min}\cdot\text{g})$ 이다.

② 폰시료로는 공업용벤조를 사용하거나 공업용카바이드로부터 합성한 벤조를 사용할수 있다.

카바이드로부터 제조한 벤졸과 공업용벤졸의 계수특성을 표 6에 주었다.

표 6. 카바이드로부터 제조한 벤졸과 공업용벤졸의 계수특성

No.	시료	시료량 /g	계수속도 /($\text{개}\cdot\text{min}^{-1}$)	비계수속도 /($\text{개}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	카바이드로부터 제조한 벤졸	4.591	4.9	1.067 3
2	공업용벤졸	4.462	4.9	1.098 2

표 6에서 보는바와 같이 공업용벤졸과 카바이드로부터 합성한 벤졸의 계수값은 거의 같으므로 실험에서는 공업용벤졸을 리용하였다.

③ 유적시료는 다음과 같은 방법으로 만든다.

유적시료를 채취하여 전처리를 한 다음 시료를 연소시켜 CO_2 기체를 얻는다. 얻은

CO_2 을 6mol/L 암모니아수용액에 흡수시키고 여기에 20% CaCl_2 용액을 작용시켜 CaCO_3 을 침전시킨 다음 105°C 에서 건조시켜 CaCO_3 을 얻는다. CaCO_3 과 Mg분말을 1 : 1의 질량비로 잘 혼합하여 다져넣고 진공배기한 다음 로의 온도를 400°C 에서부터 서서히 높이다가 850°C 에서 40min동안 유지하여 CaC_2 을 얻는다. 카바이드로부터 아세틸렌을 발생시킨 후 아세틸렌을 산화크롬 - 알루미늄리카트촉매속으로 통과시키면서 80°C 에서 1h동안 반응시켜 벤졸을 얻는다.

유적시료로부터 합성한 벤졸 10mL속에 이 섬광체 2mL의 비율로 넣어서 측정시료를 만든다.

④ 라돈의 영향

자연계에 존재하는 라돈은 시료의 합성과정에 시료속에 섞이여들어가므로 ^{14}C 절대년대측정과 같이 약한방사능을 측정하는 경우에는 반드시 라돈의 영향을 제거하여야 한다. 라돈의 영향을 고찰하기 위하여 현재 살아있는 나무시료로부터 합성한 벤졸 5mL에 액체섬광체 1mL를 첨가하여 날자에 따르는 계수속도의 변화를 고찰하였다.(그림 8)

그림 8에서 보는바와 같이 라돈의 영향을 제거하기 위하여서는 시료로부터 벤졸을 합성한 다음 15~20d동안 방치하였다가 측정에 이용하여야 한다는것을 알수 있다.

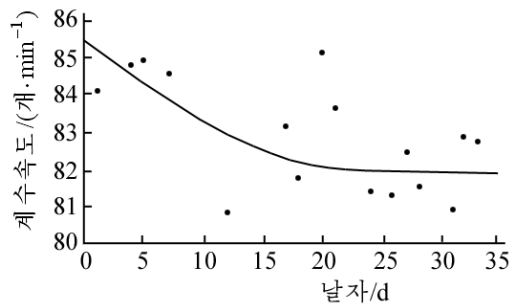


그림 8. 날자에 따르는 라돈의 변화

2) 역사유적유물의 ^{14}C 절대년대결정

① 청과대동굴유적의 ^{14}C 절대년대결정

^{14}C 절대년대법의 년대측정한계를 고려하여 제12, 13, 15층의 동물뼈화석(사슴뼈화석)을 가지고 년대결정을 하였다. 선택된 뼈화석시료들을 물리화학적방법으로 전처리하고 여러 단계의 화학공정을 거쳐 벤졸을 합성한 다음 20d동안 방치하였다.

α-12에서 채취한 뼈화석시료로부터 합성한 벤졸 1.39mL속에 m-크실톨액체섬광체 0.28mL를 첨가하여 미지시료를 만들었다.

표준시료로는 표준원천 5mL속에 섬광체 1mL를 첨가하여 표준시료를 만들었다.

폰시료는 공업용벤졸 5mL속에 m-크실톨 1mL를 첨가하여 만들었다.

만들어진 미지시료, 표준시료, 폰시료를 액체섬광계수장치에서 3 000min동안 측정하였다. 측정은 매 시료를 엇바꾸어가면서 50min씩 20회 측정하고 측정자료에 기초하여 ^{14}C 절대년대를 결정하였다. 표 7에 폰시료, 미지시료 및 표준시료의 측정값을 주었다. 측정값들로부터 절대년대와 오차를 계산하였다.

$$T = 8\,033 \ln \frac{A_{\text{표}}}{A_{\text{미}}}$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda \sqrt{t_{\text{전}}}} \left(\frac{1}{\sqrt{n_{\text{표}} + n_{\text{폰}}} + \sqrt{n_{\text{폰}}}} + \frac{1}{\sqrt{n_{\text{시}} + n_{\text{폰}}} - \sqrt{n_{\text{폰}}}} \right)$$

계산된 값은 $T = (26\,597 \pm 1\,219)\text{y}$ 이다. 이것을 B.P.년대(1950년대를 기준)로 고치면 $T = (26\,540 \pm 1\,220)\text{B.P.}$ 로 된다.

표 7. 폰시료, 미지시료 및 표준시료의 측정값

No.	$n_{\text{폰}} / (\text{개} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	$A_{\text{미}} / (\text{붕괴} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	$A_{\text{표}} / (\text{붕괴} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$
1	1.12	0.49	13.57
2	1.20	0.57	13.53
3	1.08	0.45	13.68
4	1.11	0.49	13.45
5	1.15	0.52	13.57
6	1.07	0.44	13.35
7	1.13	0.51	13.46
8	1.06	0.46	13.53
9	1.07	0.45	13.61
10	1.06	0.46	13.65
11	1.13	0.53	13.49
12	1.08	0.45	13.70
13	1.14	0.52	13.65
14	1.17	0.54	13.53
15	1.09	0.46	13.45
16	1.15	0.51	13.50
17	1.10	0.49	13.36
18	1.16	0.53	13.62
19	1.08	0.45	13.63
20	1.19	0.56	13.63

표 8에 미지시료의 비방사능과 ^{14}C 절대년대를 주었다.

표 8. 미지시료의 비방사능과 ^{14}C 절대년대

시료번호	비방사능 $/(\text{붕괴} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	^{14}C 절대년대/B.P.
ㄸ-12	0.494 ± 0.009	$26\ 540 \pm 1\ 220$
ㄸ-13	1.206 ± 0.010	$19\ 370 \pm 560$
ㄸ-15	5.434 ± 0.044	$7\ 280 \pm 185$

② 안학궁터유적의 ^{14}C 절대년대결정

안학궁터유적의 바닥에 깔려있는 숯층에서 보존성이 좋은 큰 숯덩어리들을 100g정도 채취하여 벤졸 2.3mL를 제조하는데 리용하였다. 계산된 년대값은 $(1\ 735 \pm 126)\text{y}$ 이다. 이 값을 B.P.년대로 고치면 $(1\ 676 \pm 126)\text{B.P.}$ 이다. 년대보정곡선을 리용하여 기원후년대로 보정하면 410년이다. 이것은 력사학적으로 보나 고고학적으로 고찰한 결과와도 아주 잘 맞는다.

③ 금옥동굴유적의 ^{14}C 절대년대결정

제7, 8지층에서 발굴된 나무와 뼈화석의 절대년대를 결정하였다.(표 9)

표 9. 금옥동굴유적시료의 비방사능과 ^{14}C 절대년대

No.	시료번호	비방사능 $/(\text{붕괴} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	^{14}C 절대년대/B.P.
1	금옥-7	3.169 ± 0.026	$11\ 615 \pm 260$
2	금옥-8	6.133 ± 0.049	$6\ 310 \pm 170$

④ 성천강고래뼈의 ^{14}C 절대년대결정

^{14}C 절대년대값은 $T = (10\ 230 \pm 235)\text{B.P.}$ 이다. 이것은 8 280B.C.에 해당된다.

맺 는 말

- 1) ^{14}C 년대측정에 리용되는 m-크실롤액체섬광체는 m-크실롤 1L에 1차용질 PPO를 24g, 2차용질 POPOP 0.6g을 넣어 만들었으며 이것의 계수효율은 93.2%이다.
- 2) ^{14}C 년대결정을 위한 측정체계를 세우고 날자에 따르는 액체섬광계수장치의 모든 측정값들이 $\pm 2\sigma$ 내에 들어가므로 ^{14}C 방사능측정에 쓸수 있다는것을 밝혔다.
- 3) 액체섬광체를 리용하여 몇가지 역사유적유물들의 ^{14}C 절대년대를 결정하였다.

참 고 문 헌

- [1] S. Faivre1 et al.; Radiocarbon, **57**, 4, 527, 2015.
- [2] Z. V. Marchenko et al.; Radiocarbon, **57**, 4, 595, 2015.
- [3] G. Motuzaite et al.; Radiocarbon, **57**, 4, 657, 2015.
- [4] P. J. Reimer et al.; Radiocarbon, **57**, 4, 665, 2015.

주체110(2021)년 3월 5일 원고접수

Decision of ^{14}C Age by Organic Liquid Scintillator

An Jae Sok, An Jong Do

We manufactured the organic liquid scintillator and estimated its properties. Moreover, we set up the system for decision of ^{14}C age and determined ^{14}C age of the several historic relics.

Keywords: liquid scintillator, ^{14}C age