

액체섬광계수법을 이용한 방사성탄소 연대측정법 연구

김낙배[†] · 우형주 · 홍 완 · 조수영
한국자원연구소 방사화분석연구그룹
(1992.10.15 접수)

Study on the Radiocarbon Dating with Liquid Scintillation Counting

Nak Bae Kim[†], Hyung Joo Woo, Wan Hong, Soo Young Cho
Activation Analysis Research Group, KIGAM, Daejeon 305-350, Korea
(Received Oct. 15, 1992)

요약. 액체섬광계수법을 방사성탄소 연대측정에 이용하기 위하여 섬광용액과 섬광용액 대 벤젠의 부피비, 그리고 베타선 스펙트럼 측정범위를 변화시키면서 삼중수소의 영향을 최소화하고 최대 FOM을 얻기 위한 저준위 액체섬광계수기의 최적계측조건을 결정하였다. 결정된 조건하에서 백그라운드 계수율을 2.26 ± 0.03 cpm 까지 낮출 수 있었으며, 이때의 최대 측정가능 연대는 약 40,000년에 이르렀다. 또한 조개시료 및 토탄시료 등의 실제시료에 적용하여 측정계의 실용성을 확인하였다.

Abstract. Optimum counting condition of a low level liquid scintillation counter for radiocarbon dating has been determined to minimize the contribution of tritium activity and get the highest FOM by the variation of scintillation solutions, scintillation solution to benzene ratio, and β -ray spectrum counting ranges. Under the condition, background count rate has been reduced to 2.26 ± 0.03 cpm, and the maximum measurable age reached to about 40,000 years. And the practicality of counting system has been verified by the analysis of shell and peat samples.

Key Words : Radiocarbon dating, Low level counting, LSC

1. 서 론

방사성탄소 연대 측정에 이용되는 분석수단에는 액체섬광계수법, 기체비례계수법, 가속기 질량분석법 등이 있는데, 이 중 액체섬광계수법은 계측기의 높은 안정성과 낮은 백그라운드, 그리고 소요 비용이 저렴하다는 장점 때문에 가장 많이 이용되고 있는 방법이다¹.

방사성탄소 연대측정을 위해서는 우선 시료 중의 탄소성분을 저준위 베타선 검출에 용이한 매체로 변환시켜야 하며, 액체섬광계수기의 경우 방향족 화합물이 가장 적합한 것으로 알려져 있다^{2,3}. 이 중 벤젠은 가장 간단한 구조를 띠고 있기 때문에 오래 전부터 방사성탄소 연대측정에 이용되어 왔다. 일반적으로 가용시료량이 적으므로 수율이 높은 벤젠합성과정⁴이 요구되며, 합성 벤젠의 순도 또한 정량성을 좌우하는 중요

한 요인이 된다. 방사성탄소 연대측정을 위한 벤젠합성법 연구에 관해서는 이미 발표된 바 있다⁴.

합성된 벤젠에서 방출되는 저준위 베타선을 정확, 정밀하게 측정하기 위한 액체섬광계수기의 동작조건으로는 고효율, 장기간의 안정성, 낮은 백그라운드가 요구된다. 액체섬광계수기의 최적화 연구가 목적인 본 연구에서는 섬광용액의 최적 조성비 결정, 계측효율 및 감도의 지표인 FOM(Figure Of Merit) 극대화, 그리고 스펙트럼 변화에 대비한 계측효율 보정 등에 관한 연구를 수행하였다. 또한 해저 퇴적층의 조개시료와 토탄시료 등 몇 개의 실제시료에 대한 시험분석을 통하여 본 방사성탄소 연대측정시스템의 실용성을 확인하였다.

2. 실험

1. 시료의 조성비 결정

시료와 섬광용액의 최적 조성비를 결정하기 위하여 각기 조성비가 다른 여러 개의 시료를 제조하여 FOM을 비교하였다. ¹⁴C 표준시료로는 NIST ¹⁴C 표준시료(SRM4925, ¹⁴C labeled benzoic acid solved in toluene)를 본 실험실에서 형광분석용 벤젠(Nalcalai Tesque Inc., Japan)으로 용액 1g당 196 dpm 정도의 비방사능으로 희석하여 사용하였다. 그밖에 특급시약급 톨루엔(Merck, Germany) 등을 사용하였다. 계측장비로는 Packard사의 액체섬광계수기 TriCarb 1550을 사용하였으며 이 계측기는 저준위 α/β 방사성 동위원소 측정용으로 제작된 초기 기종이다.

먼저 7개의 20ml 저칼륨 유리용기에 ¹⁴C 표준시료를 1ml 씩 균등하게 넣고 섬광용액(Instagel, Packard)의 양을 서로 다르게 넣은 다음, 벤젠으로 전체 용량을 15ml로 똑같이 맞추었다. 각각의 용기에 넣은 섬광용액의 양은 Table 1과 같다. 이들 7개의 시료를 각각 2시간 동안 계측하였으며, Table 1에서 알 수 있듯이 가장 큰 FOM(E^2/B ; E = counting efficiency, B = background count rate)을 나타낸 벤젠대 섬광용액의 부피비는 11 : 4이었다.

2. 액체섬광용액의 제조 및 계측범위 결정

벤젠에 PPO(2,5-diphenyloxazole)를 6g/l의 비로 녹인 용액 1과 용액 1에 다시 POPOP(1,4-di-[2

Table 1. Selection of optimum sample composition, sample volume=15ml, counting time=2hr, counting range=15-150 keV

volume of Instagel (ml)	background (cpm)	FOM*
2	8.25	281
4	7.86	340
6	8.17	321
8	8.22	291
10	8.21	263
12	7.59	245
14	7.31	259

* FOM (Figure Of Merit) = E^2/B

E : counting efficiency (%)

B : background (cpm)

-(5-phenyloxazolyl)]-benzene)를 0.1g/l의 비로 녹인 용액 2를 제조한 다음, 이들 용액과 Packard사의 섬광용액 Instagel을 비교하였다.

이들을 비교계측하기 위하여 먼저 베타스펙트럼상의 에너지 계측범위를 결정하였다. 계측에는 많은 시료를 측정할 수 있는 20ml 용기 대신, 적은 양의 시료를 보다 낮은 백그라운드로 계측할 수 있는 7ml 용량의 저칼륨 유리용기를 사용하였다. 계측하한을 결정할 때는 저에너지 백그라운드의 주요인인 삼중수소에 의한 계수율의 증가가 방사성탄소의 계측에 미치는 영향을 고려해야 한다. 방사능은 같고 소광(quenching)도가 서로 다른 3개의 삼중수소 표준시료 (Packard, 6018551, 251400 dpm; cx, dx, ex)를 계측하한을

Table 2. Ratio of tritium count in each energy range to total counts in the range of 0~18 keV for three differently quenched samples, %.

tSIE* of sample	894	596	509
10-18 keV	13.0	3.1	1.40
12-18 keV	-	-	0.36
15-18 keV	1.6	0.1	0.04
17-18 keV	-	-	0.006

*tSIE : quenching indicating parameter used in Packard LSC

Table 3. Variation of background and FOM for different energy ranges and scintillation solutions.

scintillator	background (cpm)			FOM (E ² /B)		
	15-109	15-90 (keV)	15-80	15-109	15-90 (keV)	15-80
Instagel	2.91	2.60	2.43	1080	1182	1219
solution 1	2.77	2.51	2.34	1161	1244	1276
solution 2	2.80	2.47	2.32	1475	1630	1662

바꾸면서 반복 계측하였으며, 이때 계측 상한은 삼중수소로부터 방출되는 베타입자의 최대 에너지인 18.6 keV로 고정시켰다. 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 본 연구실에서 합성한 벤젠의 소광도는 $tSIE^1 = 500$ 내외이므로 $tSIE = 500$ 근방인 시료를 측정할 경우 전체 삼중수소 계수율 중 ¹⁴C 측정에 기여하는 비율을 0.1% 이하로 하기 위하여 계측하한을 15 keV로 결정하였다.

계측범위의 상한 결정 및 앞서 언급한 3가지 섬광용액 (용액 1, 용액 2 및 Instagel)을 비교하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 먼저 6개의 7 ml 용량 저칼륨 유리 용기 중 3개에는 3.6 ml, 나머지는 2.6 ml의 형광분석용 벤젠을 넣었다. 그리고 벤젠을 2.6 ml 넣은 용기 3개에 2.1 절에서 제작한 ¹⁴C 표준시료를 각각 1 ml 씩 넣었다. 또한 섬광용액을 비교하기 위하여 방사능이 있는 용기와 없는 용기 3쌍에 용액 1, 용액 2, 그리고 Instagel을 각각 1.4 ml 씩 넣어 섬광용액이 각기 다른 3종의 백그라운드 시료와 방사능을 띠는 시료쌍을 만들었다. 각 시료의 벤젠 대 섬광용액의 부피비는 1절에서 결정한 대로 11:4로 하였다. 이 시료들을 계측상한을 바꾸면서 각각에 대해 15시간씩 계측하였다. Table 3에서 알 수 있듯이 섬광용액으로는 용액 2 (PPO : 6g/l, POPOP : 0.1g/l)가 가장 높은 계측효율을 나타내었으며, 가장 높은 FOM 값을 나타낸 계측 범위는 15~80 keV 이었다.

3. 계측효율 보정

액체섬광계수기의 불안정성에 의한 액체섬광계수기의 계측효율 변화 정도를 확인하기 위하여 한 달 주기로 ¹⁴C 표준시료 (Packard, 6008513, 102100 dpm)를 이용, 액체섬광계수기의 계측효율을 10회에 걸쳐

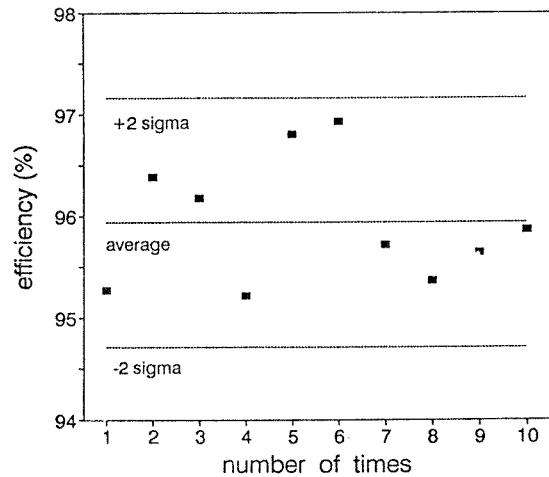


Fig. 1. Time variation of counting efficiency of LSC for ¹⁴C unquenched standard sample.

계측하였다. 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 또, 시료조성비의 미세한 차이와 시료내의 불순물 등에 의한 소광효과의 보정을 위해 방사능은 같고 소광도는 다른 표준물질 (Packard, 6018552, 120100 dpm)을 계측하였다. 계측범위는 15~80 keV였으며 계측시간은 각 시료당 1시간이었다. 이 계측결과를 이용, Fig. 2와 같은 계측효율과 채널비의 관계곡선을 얻었다.

4. 백그라운드 계측

계수기의 계측조건을 결정한 상태에서 백그라운드를 계측하였다. 7 ml 저칼륨 유리용기에 형광분석용 벤젠 3.6 ml와 섬광용액(용액 2) 1.4 ml를 넣고 48시간씩 6회 반복 측정하였다. 그 결과 평균 백그라운드는 2.26 ± 0.03 cpm 이었다.

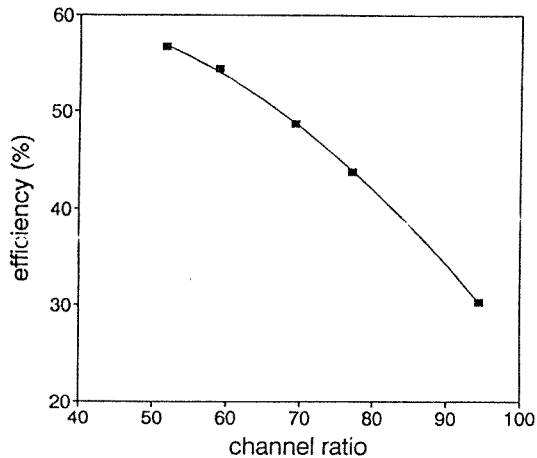


Fig. 2. Correlation curve of counting efficiency and channel ratio.

5. 시험분석

분석한 시료는 해저지층에서 채취된 조개시료 3종과 경기도 마송지역에서 채취된 토탄시료 2종이다. 각 시료를 김낙배 등⁴의 방법으로 벤젠합성하였다. 합성된 벤젠을 7 ml 저칼륨 유리용기에 넣고 형광분석용 벤젠을 필요에 따라 첨가하여 3.6 ml로 양을 균일하게 맞추었다. 여기에 섬광용액으로 용액 2를 1.4 ml 씩 가하여 총 부피를 5 ml로 만들었다. 또, 연대 표준시료인 NIST 옥살산시료(SRM-4990C)를 역시 같은 방법으로 벤젠합성하여 같은 비율로 섬광용액을 섞었다. 이렇게 준비된 시료를 계측범위 15~80 keV에서 각각 48시간 동안 백그라운드 시료와 함께 계측하였다.

3. 결과 및 논의

1. 시료의 조성비

시료의 조성비란 ¹⁴C이 방출하는 베타입자 에너지의 대부분을 흡수하는 solvent와 scintillator의 부피비를 나타내는 것이다. 일반적으로 scintillator의 농도가 클수록 계측효율은 증가하나 그 정도가 지나치면 scintillator의 자체소광(self quenching) 효과에 의해 계측효율은 반대로 감소한다. Table 1에서 알 수 있듯이 전체 용량 15 ml 중 scintillator가 4 ml를 차지

할 때까지는 계측효율이 증가하나 그 이상의 영역에서는 계측효율의 현저한 감소가 관찰되었으며 이는 PPO의 자체 소광효과에 의한 것으로 생각된다.

2. 섬광용액

연대측정에 있어 각 대개의 경우 섬광용액을 자체 제조하여 사용한다. 이는 ¹⁴C의 존재비가 극히 낮아 범용 섬광용액으로는 측정이 어렵기 때문이다. Scintillator로 사용되는 물질로는 PPO 외에 butyl-PBD, BPO, TP 등이 있다. 이 중 가장 널리 사용되는 PPO는 5~6g/l의 농도일 때 소광에 대한 정황이 가장 높은 효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있으며⁵ 최근 많이 사용되고 있는 butyl-PBD는 보다 높은 농도에서 가장 높은 계측효율을 얻을 수 있다.

본 실험에 앞서 PPO의 농도가 다른 여러 개의 섬광용액을 제조, 확인해 본 결과 같은 결과를 얻을 수 있었다. PPO의 평균 발광파장은 370 nm로 일반적으로 사용되는 광전증폭관의 유효과장영역(300~600 nm, 평균 450 nm)의 고에너지쪽에 분포한다. 따라서 PPO에서 방출된 고에너지를 갖는 광자를 효과적으로 검출하기 위해서는 광전증폭관의 유효과장영역의 중간영역으로 광자의 에너지를 낮출 필요가 있다. POPOP은 PPO와 거의 같은 발광특성을 보이나 방출광자의 평균 파장은 423.7 nm로 PPO보다 크며 이는 PPO에서 방출된 광자의 에너지를 흡수하여 광전증폭관에서 검출되기 용이한, 보다 낮은 에너지를 갖는 광자를 발생시키는 2차 발광체(secondary scintillator)의 역할을 한다.

3. 계측범위

계측범위를 결정할 때는 삼중수소의 영향과 FOM, 두 가지 사항을 고려해야 한다. 삼중수소는 0~18 keV의 에너지 범위를 갖는 순수 베타방출핵종으로, ¹⁴C 베타 스펙트럼의 저에너지쪽에 영향을 미친다. 삼중수소는 시료의 벤젠합성과정에서 사용하는 물에 함유되어 있다가 벤젠에 유입될 가능성이 있다. Table 2에 나타난 결과를 살펴보면 tSIE = 500 근처의 시료인 경우, 15 keV 이상의 에너지영역에서는 삼중수소에 의한 계측수 증가는 거의 관찰되지 않았다. 이는 본 실험실에서 합성되는 벤젠은 산소를 제거하지 않은 채로 계측되므로 벤젠 중의 산소에 의한 소광이 어느

정도 발생하며, 이러한 상태에서 삼중수소의 베타스펙트럼은 최대 에너지가 15 keV 근방까지 저하될 정도로 저에너지쪽으로 수축하기 때문인것으로 생각된다. 따라서 ^{14}C 측정시 계측범위의 하한을 15 keV로 설정함으로써 삼중수소에 의한 영향을 거의 무시할 수 있게 되었다.

계측상한은 계측하한을 15 keV로 고정시킨 상태에서 최대 FOM을 나타내는 범위로 결정하였다. 원래 ^{14}C 의 이상적인 최대 베타에너지는 156 keV이나 시료의 소광에 의해 스펙트럼이 저에너지쪽으로 수축하여 실제 스펙트럼상의 최대 에너지는 90 keV 근방이었다. 따라서 계측상한을 156 keV로부터 점차 내리면 백그라운드는 감소하나 계측효율의 감소는 거의 없다. 그러나 계측상한을 80 keV를 지나 더욱 내리면 백그라운드의 감소에 비해 계측효율의 감소가 커져 FOM 값은 감소함을 알 수 있었다. 따라서 Table 3에서 나타났듯이 최대 FOM을 나타내는 계측범위는 15~80 keV였다.

4. 계측효율 보정

액체섬광계수법에서의 계측효율 변화는 액체섬광계수기의 불안정성, 시료의 조성비 변화, 시료내의 불순물 등에 의해 일어날 수 있으며, 특히 불순물에 의한 소광효과는 보정이 필수적인 주요 요인이 된다. 액체섬광계수기의 불안정성에 기인하는 계측효율의 변화는 Fig. 1에서 알 수 있듯이 계측결과에 거의 영향을 미치지 않을만큼 작음이 확인되었다. 또, 시료조성비의 미묘한 차이와 시료내의 불순물 내포는 베타스펙트럼 전체의 변화를 초래하며 결과적으로 주어진 계측범위 내에서 계측효율이 변하게 된다. 이러한 시료 자체의 특성에 기인하는 계측효율의 변화를 채널비법을 이용하여 보정할 수 있었다.

5. 검출하한 및 최대 측정 가능 연대

일반적으로 검출하한(detection limit) L_D 는 다음 식에 의해 계산된다⁶.

$$L_D = 1.645^2 + 3.29(\mu_B + \sigma_B^2) \quad (1)$$

μ_B : 평균 백그라운드 계측수

σ_B : 백그라운드 계측수의 표준편차

평균 백그라운드 계측율이 2.26 ± 0.03 cpm이었으므로 48시간 동안 계측된 계측수는 6508.8 ± 86.4 count이고 이 값을 식 (1)에 넣고 계산하면 검출하한 L_D 는 329 count가 된다. 이는 계수율 0.14cpm에 해당한다.

한편 최대 측정 가능 연대 T_{max} 는 다음과 같이 정의된다.

$$T_{max} = 8033 \ln \left(\frac{S_0 m \epsilon}{S_{min}} \right) \quad (2)$$

S_{min} : 최소 측정 가능 계수율

S_0 : 옥살산 표준시료(SRM4990C) 1gC의 방사능의 0.73배

m : 사용한 시료 중의 탄소의 질량 (gC)

ϵ : 계측효율

이를 계산하는 데 있어 S_{min} 의 정의방법에 따라 다음의 두 가지 결과를 생각할 수 있다.

1) S_{min} 을 L_D 를 이용하여 구하는 경우

이 경우 S_0 를 국제공표치(AISA; Absolute International Standard Activity)인 13.53 dpm/gC를 이용하여 계산하면 1gC의 시료를 48시간(2880분) 동안 계측하는 경우 계측효율은 60%로 생각하면 최대 측정 가능 연대는 약 33,000 BP(Before Present)가 된다. 2gC의 시료를 사용하면 약 38,000 BP까지 측정 가능하다. 그러나 S_{min} 은 총 계수율의 $2\sigma_{min}$ 값을 취하는 것이 보통이다^{7,8}.

2) S_{min} 을 $2\sigma_{min}$ 으로 정의하는 경우

총 계수율의 표준편차 σ 는 다음 식으로 나타내어진다.

$$\sigma^2 = \frac{S+B}{t_c} + \frac{B}{t_c} = \frac{S+2B}{t_c} \quad (3)$$

S : net count rate

B : background count rate

t_c : counting time

$S_{min} = 2\sigma_{min}$ 이므로

Table 4. Analytical results of measured samples.

sample	benzene (ml)	scintillator (ml)	blank benzene (ml)	count rate (cpm)	background (cpm)	activity (dpm/gC)	age (BP)
shell 1	1.17	1.4	2.43	4.97±0.13	2.03±0.07	5.44±0.30	7100±410
shell 2	2.12	1.4	1.48	3.33±0.08	2.03±0.07	1.33±0.11	18390±680
shell 3	1.0	1.4	2.6	3.94±0.13	2.09±0.07	4.46±0.36	8450±650
peat 1	1.57	1.4	2.03	9.95±0.07	2.49±0.03	10.70±0.11	854±90
peat 2	2.39	1.4	1.21	10.53±0.06	2.49±0.03	7.47±0.06	3743±80

$$S_{\min} = 2 \left(\frac{S_{\min} + 2B}{t_c} \right)^{1/2} \\ \approx \left(\frac{8B}{t_c} \right)^{1/2} \quad (\because S_{\min} \ll B) \quad (4)$$

이다. 따라서 식 (2)는

$$T_{\max} = 8033 \ln \left[\left(\frac{t_c}{8B} \right)^{1/2} S_0 m \epsilon \right] \quad (5)$$

로 표시된다.

식 (5)를 이용, $t_c = 48$ 시간, $B = 2.26$ cpm, $S_0 = 13.53$ dpm/gC, $\epsilon = 60\%$, $m = 1$ gC인 조건으로 계산하면 최대 측정 가능 연대는 약 37,000년이다. 시료를 2gC 사용하는 경우는 약 43,000년이 된다.

6. 시료의 계측

시료의 계측결과를 Table 4에 나타내었다. 결과치의 오차범위는 대체로 측정값의 10% 이내였으나 토탄 1 시료의 경우는 10.5%의 비교적 큰 오차를 나타내었다. 액체섬광계수법에 의한 방사성탄소 연대측정 결과에 수반되는 상대오차는 일반적으로 측정 결과에 1,000 BP~25,000 BP 사이인 경우에 가장 작으며 그보다 작은 연대나 큰 연대에서는 비교적 큰 값을 나타낸다. 이는 시료의 총 계측수가, 큰 연대에서는 백그라운드 계측수에 근접하며, 작은 연대에서는 비교적 인 NIST 옥살산의 계측수에 근접하기 때문이다. 특히 200 BP 이하의 시료는 정확한 ^{14}C 의 함량이 결정됨에도 불구하고 연대 산출이 불가능하며 현대시료라는 사실의 확인만이 가능한데, 그 이유는 근대로 오면서 화석연료의 사용 및 핵실험 등의 인위적인 요인 때문에 자연상태의 ^{14}C 의 농도균형이 깨졌기 때문이다.

시료 중 shell 1과 shell 3 시료의 경우 채취된 시료

량이 적어 비교적 큰 오차를 나타내었다. 또한 토탄 1과 토탄 2 시료는 같은 지점에서 채취된 것인데, 다만 채취된 깊이만 서로 다르며 토탄 2가 토탄 1보다 깊은 곳에서 채취되었다. 이러한 사실은 토탄 2가 더 오래된 시료라는 사실을 뒷받침 해준다.

4. 결론

저준위 방사성동위원소 측정을 위한 액체섬광계수기의 계측하한을 백그라운드에 대한 삼중수소의 기여를 줄이기 위하여 15 keV로 결정하였다. 또 액체섬광계수기의 장기간에 걸친 안정성 조사 결과, 계측효율의 변화는 통계오차범위 이내에 들어 매우 안정되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 PPO의 농도를 6g/l, POPOP의 농도를 0.1g/l으로 한 섬광용액을 사용하는 경우와 벤젠 대 섬광용액의 혼합비가 11:4일 때 가장 높은 FOM을 나타내었다. 이 조건에서 계측범위를 15~80 keV로 결정하였으며 백그라운드는 2.26±0.03 cpm이었다.

이렇게 결정된 조건하에서의 최대 측정가능 연대는 약 40,000년 내외로, 이 값은 일반적으로 액체섬광계수법을 이용한 방사성탄소 연대측정법의 한계치로 알려져 있다. 또한 실제 시료를 시험분석한 결과, 예상치와 비교적 잘 일치함으로써 본 측정 시스템이 실용화단계에 접어들었음을 알 수 있었다.

그러나 아직 연구가 미비한 점으로 다음과 같은 점들이 대두되었다. 첫째로는 보다 정밀한 섬광용액의 농도 결정을 들 수 있다. 본 연구에서는 2종류의 섬광용액만을 제조하여 비교하였으나 보다 미세하게 PPO와 POPOP의 농도를 변화시키면서 계측함으로써 최적 농도를 결정할 필요가 있다. 둘째로는 계측범위를 보다 정확하게 조절하여야 한다. 본 연구에서는 소광효

과에 의한 베타스펙트럼의 수축 경향만을 확인하여 그에 따른 계측상한을 결정하였으나, 계측상한을 더욱 미세하게 변화시키면서 계측함으로써 보다 높은 FOM을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 마지막으로는 현재 도출된 최대 측정 가능 연대는 벤젠합성시 현대 탄소의 유입가능성을 배제하고 계산된 것이므로 벤젠합성시 혼입되는 현대 탄소의 양을 확인하여 보다 현실적인 최대 측정 가능 연대를 도출할 필요가 있다.

그러나 이러한 연구는 시료당 최소 10시간, 백그라운드 시료의 경우는 더 오랜 계측시간이 요구되는 등 계측시간이 오래 걸리는 분석법 자체의 특성 때문에 오랜 시간과 노력이 요구되므로 앞으로 시간을 두고 계속 연구되어야 할 것으로 생각된다.

끝으로 본 연구는 과학기술처가 지원하는 첨단요소 과제로서 수행됐음을 밝힌다.

Reference

1. 김낙배, 우형주, 홍환, 분석과학, **3**(2), 281(1990).
2. V. N. Kerr, F. N. Hayes, et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **1**, 284(1957).
3. F. N. Hayes et al., *Nucleonics*, **13**(1) 46 (1955).
4. 김낙배, 우형주 등, 분석과학, **5**(1) (1992) 25.
5. "Liquid Scintillation Analysis(Science and Technology)", p. 149, Packard Instrument Co. Inc., U.S.A., 1987.
6. L.A. Curie, *Anal. Chem.*, **40**(3), 586(1968).
7. E. Matsumoto, et al., *Bull. Geol. Surv. Japan*, **39**(8), 525(1988).
8. L. Eichinger, et al., *Radiocarbon*, **22**(2), 417 (1980).