

## EA-IRMS를 이용한 유기물의 탄소동위원소 측정에서의 새로운 보정법

봉연식 · 이광식\*

## 1. 서론

안정동위원소 분석은 지화학, 생물학, 의학, 법의학, 고고학 등의 분야에 널리 이용되고 있다. 최근 들어 다양한 분야의 요구에 따라 많은 시료를 빠르고 정확하게 분석해야 할 필요성이 커지고 있지만, 유리 진공 장치에서 수작업을 통하여 CO<sub>2</sub>가스를 추출하는 고전적인 방법은 복잡한 여러 과정들을 거쳐야 하므로 시간의 낭비가 많고 긴 실험과정 중에 실수가 발생하기 쉬우며, 순수한 가스를 추출하기 위해 여러 단계를 거치므로, 동위원소 분별이 일어날 가능성도 높다. 이렇게 많은 시간과 노력이 필요한 방법으로는 분석할 수 있는 시료의 양과 수에 한계가 있다. Preston & Owen(1983)에 의해 발전된 연속주입 형태의 분석방법은 자동화된 Elemental Analyzer(EA)와 안정동위원소 질량분석기(IRMS)를 결합하여 높은 정밀도를 갖는 동위원소 분석 방법으로 발전되었으며, 안정동위원소 질량분석에 있어 매우 중요하고 뛰어난 분석 방법으로 자리 잡았다. EA-IRMS는 고전적인 방법에 비해 훨씬 편리하고 빠르며, 분석에 필요한 시료의 양이 적어 추출이 어려운 시료 특히 생물학, 의학, 법의학 등의 시료 분석에 널리 활용되고 있다.

EA-IRMS는 많은 장점에도 불구하고, 여러 가지 변수(기기조건, 분석시료의 종류와 양 등)에 따라 분석 값이 달라질 수 있는 단점과 single pulse 과정으로 분석되므로 기존의 dual inlet에 비해 정밀도가 다소 떨어지지만, 반복분석을 통하여 이를 극복할 수 있다. EA-IRMS에서는 시료와 표준물질의 화학적 조성 and 동위원소 조성이 비슷한 경우에는 좋은 값을 얻을 수 있으나, 그렇지 못한 경우에는 각각의 시료와 유사한 값을 나타내는 표준물질을 각 배치(batch)마다 넣어 값을 보정해 주어야 하는 번거로움이 있다. 특히, 시료의 양에 따라 분석 값이 달라지는 것을 보완하기 위해서는 매 분석 때마다 시료를 Sn 캡슐에 넣어 일정한 무게를 측정해야 하는 번거로움이 있으며, 무게 측정이 어려운 시료의 경우 이러한 방법으로는 분석이 곤란한 상황이 발생할 수도 있다. 이번 실험에서는 이러한 EA-IRMS의 장점을 극대화시키고 단점을 보완하기 위해서 표준물질과 시료를 분석하여 얻어진 major beam size(nA)만으로도 값을 보정할 수 있는 방법을 연구하였다. 여러 차례에 걸친 실험과 서로 다른 값을 갖는 표준물질에 대해서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 이번 실험에서 얻어진 결과들은 EA-IRMS에 대한 고체 유기물의 탄소 동위원소 측정 시 분석을 빠르게 함과 더불어 결과의 보정을 보다 편리하게 할 수 있을 것으로 판단된다.

## 2. 기기구성

한국기초과학지원연구원에서 보유하고 있는 장비는 EA(EuroVector, EuroEA3024)-IRMS (영국 GV Instrument사의 IsoPrime모델)이며, EA에서 연소된 가스가 N<sub>2</sub> 가스와 CO<sub>2</sub> 가스로 분리된 후, 분리된 CO<sub>2</sub> 가스는 IRMS로 연속주입되어 동위원소 비가 자동으로 분석된다.

유기물의 탄소 동위원소를 측정할 수 있는 EA의 구조는 (그림1)과 같다. 연소로

---

주요어 : 원소분석기(EA), 안정동위원소 질량분석기(IRMS), 연속주입, 유기물 시료

한국기초과학지원연구원 환경추적자팀 (bong\_geo@kbsi.re.kr), (kslee@kbsi.re.kr)

(combustion furnace)에는 silvered cobalt oxide와 chrome oxide를 넣고, 환원로(reduction furnace)에는 Cu를 채운다. He에 의해 운반된 혼합 가스는 Mg perchlorate trap을 통해 H<sub>2</sub>O가 제거되며(그림 1), packed GC 컬럼에서 N<sub>2</sub> 가스와 CO<sub>2</sub> 가스로 분리 된 후, TCD에 의해 전기적인 신호로서 검출된다. 표준가스는 CO<sub>2</sub> 가스탱크로부터 공급되어 표준가스 주입기를 통해 He 가스의 흐름에 따라 이동된다.

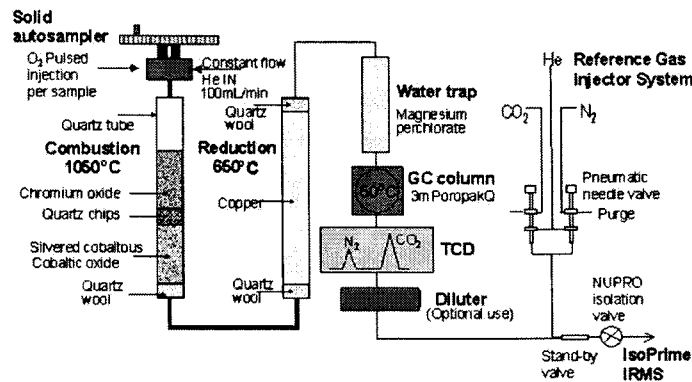


Fig. 1. Schematic diagram of the Elemental Analyzer.

### 3. 분석방법

연소로, 환원로, 오븐의 온도가 분석조건에 이르면, 분석에 필요한 He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 가스의 압력이 정상인지 확인한 후, IRMS의 기기 조건을 분석할 수 있는 최상의 조건으로 맞춰준다. IRMS가 정상적으로 가동되면, EA에 시료를 넣어 분석을 한다. 분석할 시료는 Sn 캡슐에 넣는데, 이는 Sn 캡슐이 유기물질에 쉽게 오염되지 않으며, 연소 과정에서 순간적으로 반응온도를 높이는 효과가 있기 때문이다. Sn 캡슐에 시료를 넣고, 연소에 방해가 되는 공기가 들어가지 않도록 단단히 조여 준다. Sn 캡슐은 가급적 모서리가 없이 둥글게 접어줘야 하는데, 이는 시료주입 시 모서리가 시료 주입구에 걸려 시료가 통과되지 않을 수 있기 때문에 주의 기울여야 한다. O<sub>2</sub>가 주입되고 난후, 각각의 캡슐은 1020°C 온도의 연소로로 떨어지게 되는데, 이때 고순도 O<sub>2</sub> 가스에 의해서 Sn이 산화되면서 순간적인 온도가 1800°C까지 상승되며, 매우 밝은 섬광을 보여준다. 효과적인 연소를 위해서는 O<sub>2</sub>가 주입된 후에 시료가 떨어져야 하고, 공기가 들어가지 않도록 캡슐을 단단히 접어 줘야 하며, 너무 많은 양의 시료를 피해야 한다. 과량의 시료는 반응하는데 필요한 열을 흡수하여 적절한 연소과정을 방해하며, 불완전 산화되어 정확한 동위원소 값을 얻을 수 없게 된다.

### 4. 결과 및 보정

시료의 무게가 무거울수록 major beam size(nA)가 증가하는 결과를 얻었으며, 이는 시료의 무게와 정비례 관계에 있음을 보여 준다. 여러 차례 분석을 실시한 결과 major beam size와 측정값 사이에는 일정한 관계가 있음이 확인되었으며(그림2), 서로 다른 값을 가지는 표준물질에 대해서도 수차례 실험을 해 본 결과 비슷한 유형의 관계를 얻을 수 있었다. 시료의 양이 적을수록 상대적으로 좀 더 무거운 값을 보였으며, 시료의 양이 많아짐에 따라 낮은 값을 나타내는 곡선의 형태를 보여준다. 이와 같은 실험 결과는 아직 어느 곳에서도 보고된바 없다. GV Instrument사의 응용보고서(application note)에 보고된 분석결과를 가지고 그림을 그려보면 (그림 3), 이번 연구에서 얻은 결과와 유사한 결과를 보여준다(GV Instrument). 하지만 이

응용보고서에서는 이러한 경향을 그림으로 설명하거나 이를 이용한 보정방법에 대해 언급된 부분은 없다. 이것은 이번 연구에서 얻은 결과를 다른 결과와 비교해보기 위하여 GV Instrument 응용보고서에 실린 분석자료를 이용하여 그림을 그려보는 과정에서 발견한 것이다. 이와 같은 실험결과는 기존의 EA-IRMS에 의한 분석 시, 각 시료마다 무게를 측정하거나 정확한 무게측정이 어려운 시료의 경우에 major beam size 결과만으로도 보정이 가능함을 보여준다.

분석 기기의 조건이나 IRMS의 감도에 따라 다소 차이가 있겠지만, 한국기초과학지원연구원 에서 보유하고 있는 EA-IRMS는 시료의 양이 표준가스와 비슷한 크기의 major beam size가 나오는 것이 가장 이상적이며, 표준물질의 경우에는 0.10~0.15mg일 때,  $5.5\sim 6.5\times 10^{-9}$ nA의 major beam size를 보인다. 시료의 경우에는 보통 TOC가 대략 0.5~0.8%일 때, 적당한 시료의 양은 1.5~2.0mg정도이며, 이때 major beam size는 대략  $5.5\sim 6.0\times 10^{-9}$ nA이다. TOC가 아주 적은 시료의 경우, beam size를 맞추기 위해 과량의 시료를 필요로 하게 되는데, 이런 경우 위와 같은 이유로 인해 정확한 분석 값을 얻기 어렵다. 따라서 TOC가 매우 적은 시료의 경우에는 표준물질의 양을 줄여 major beam size를  $1.0\times 10^{-9}$ nA 정도로 맞춰주고 시료의 양도 이와 비슷하게 맞추어 분석하는 것이 좋다.

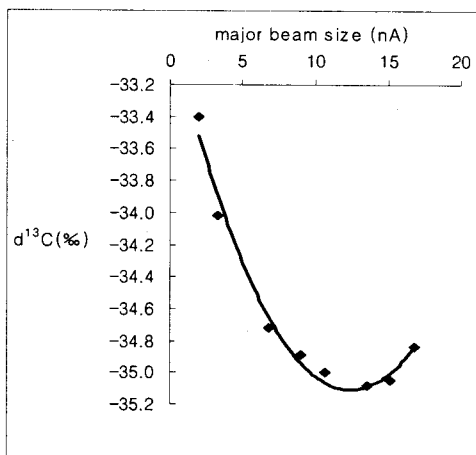


Fig. 2. A graph showing the relation between  $\delta^{13}\text{C}$  and major beam size for EA-IRMS of the Korea Basic Science Institute.

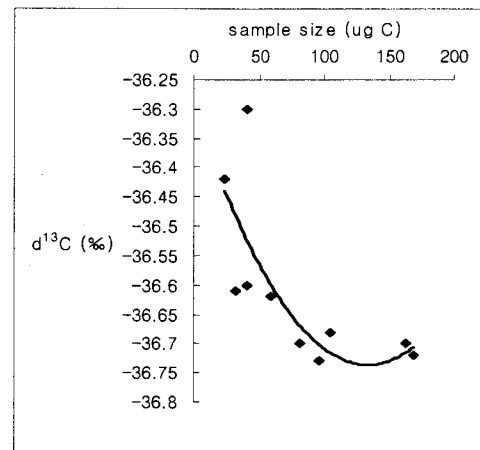


Fig. 3. A graph showing the relation between  $\delta^{13}\text{C}$  and sample size obtained by EA-IRMS of the GV Instruments Ltd. UK (Data from an application note of GV Instruments Ltd.).

## 5. 참고문헌

- Preston, T., Owens, N.J.P., 1983, Interfacing an Automatic Elemental Analyser with an Isotope Ratio Mass Spectrometer: the Potential for Fully Automated Total Nitrogen and Nitrogen-15 Analysis, *Analyst*, 108, 971-977.
- GV Instruments,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  measurements using the EA-IRMS, Application Note 507.