

산소와 수소 동위원소 분석을 위한 시료 전처리 기술에 대한 고찰

이광식* · 이인성*

Discussions about Sample Preparation Techniques for Oxygen and Hydrogen Isotope Analysis

Kwang-Sik Lee* and Insung Lee*

ABSTRACT : For many years oxygen and hydrogen isotope analysis have been used as one of the most valuable research tools to investigate many geological processes. There are many sample preparation techniques of oxygen and hydrogen isotope analysis for various geological samples. We introduce here several important sample preparation techniques for oxygen and hydrogen isotope analysis and discuss the problems of each method in detail.

서 언

20세기 초에 질량 분석기가 개발된 이래로 동위원소는 지구과학을 비롯한 많은 학문 분야에서 연구의 중요한 수단으로 자리잡은 지 이미 오래이다. 최근 들어 질량 분석기의 감도와 분석 정밀도가 눈부시게 발달함에 따라 동위원소를 이용한 연구의 질과 폭은 급격히 확장되어 왔으며, 특히 물질의 생성 환경, 기원 및 순환 등을 연구하는데 있어서의 안정 동위원소의 중요성은 다시 강조할 필요가 없다. 선진 외국에서는 1950년대 초부터 안정 동위원소가 연구에 활발히 이용된 데 비하여 국내의 지구과학계에는 1980년대 말까지만 하여도 안정 동위원소 분석 시설이 전무하였기 때문에 연구 시료들을 외국의 전문 기관에 의뢰하여 분석할 수밖에 없었고 그로 인하여 연구의 폭이 제한되는 등 많은 어려움을 겪어 왔다. 다행스럽게도 1990년대 초에 첨단인 안정 동위원소 질량 분석기와 각종 시료 전처리 장치들이 기초과학지원연구소에 도입되었고, 이를 시발점으로 대학과 연구소 등에 현재 10 여대의 안정 동위원소 질량 분석기가 도입되어 운영되고 있기 때문에 안정 동위원소를 이용한 연구 열기는 점점 높

아지고 있다.

질량 분석기를 이용하여 안정 동위원소 비를 분석하기 위해선 고체 시료나 액체 시료 등에서 대상 원소를 가스 상태로 변환시켜야 하기 때문에 시료의 종류와 대상이 되는 동위원소의 종류에 따라서 특별한 진공 장치와 전처리 기술이 필요하다. 또한 측정하려는 시료들 사이의 안정 동위원소 조성 차이는 극히 적고, 물리 화학적 과정에 의하여 동위원소 분별 작용이 일어나며, 분석 대상 원소가 질량이 같거나 물리적 성질이 유사한 다른 가스와 혼합되면 (예, CO₂와 NO₂) 질량 분석 시 중대한 오차가 수반되기 때문에 시료들에 따라 전처리 시 특별한 주의가 요구된다. 이 연구에서는 저자들이 다년간 전처리 장치를 운용한 경험을 바탕으로 하여 지구과학 분야의 연구에 빈번히 이용되는 산소와 수소 동위원소 분석을 위한 시료 전처리 방법을 시료의 종류에 따라 자세히 소개하고, 각 방법의 장단점 및 전처리 시 주의해야 할 사항 등을 종합적으로 고찰해 보았다.

산소 동위원소 분석법 및 고찰

물의 분석

물을 구성하는 산소와 수소의 동위원소 비 (¹⁸O/¹⁶O, D/

* 기초과학지원연구소(Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-333, Korea)

H)는 지구과학 분야에서 연구의 중요한 도구로 흔히 이용되고 있다. 물의 산소 동위원소 비를 분석하기 위한 시료 전처리 방법은 여러 가지가 있다. 물의 산소 동위원소 비는 BrF_5 를 이용하여 정량적으로 분석하기도 하며 (O'Neil, Epstein, 1966), 탄소와 고온에서 반응시켜 CO 로 만든 다음 CO_2 로 변환시켜 분석하기도 한다 (Brenninkmeijer *et al.*, 1983). 물을 guanidine hydrochloride나 chlorine trifluoride와 반응시켜 물의 O_2 를 직접 CO_2 로 변환하여 측정하기도 하나 (Dugan *et al.* 1985; Dugan, Borthwick, 1986), 이 방법은 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 사이의 동위원소 분별정수 (α , isotopic fractionation factor)를 결정하기 위한 실험 외에는 잘 이용되지 않는다. 현재 가장 많이 이용되는 방법은 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 평형법이다 (Epstein, Mayeda, 1953). 이 방법은 다량의 물과 소량의 CO_2 를 일정한 온도에서 동위원소 교환 반응을 일으킨 후 물과 평형에 도달한 CO_2 의 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 비를 측정하여, 이 측정값과 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 사이의 동위원소 분별정수로부터 물의 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 비를 구하는 방법이다. 따라서 주어진 온도에서 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 사이의 분별정수는 대단히 중요한 의미를 지닌다. 많은 연구자들이 25°C 에서 이 값 ($\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2}$)을 측정하여 1.0406~1.0424로 보고하였다 (O'Neil, Epstein, 1966; O'Neil *et al.*, 1975; Brenninkmeijer *et al.*, 1983; Dugan *et al.* 1985; Dugan, Borthwick, 1986). 이 값 중 O'Neil *et al.* (1975)의 1.0412와 Brenninkmeijer *et al.* (1983)의 1.04115가 가장 흔히 이용되고 있다. 동위원소 분별정수는 온도의 함수이기 때문에 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 동위원소 교환 반응을 시킬 때 온도를 적어도 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 가 유지되도록 해야 재현성 있는 분석 결과를 얻을 수 있다. 그리고 용기를 항온조에서 가만히 넣어 두는 것보다 용기를 흔들어 주면서 반응시키면 평형에 도달되는 속도를 현저히 향상시킬 수 있다 (Gonfiantini, 1981).

$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 평형법에 의한 물의 산소 동위원소 비의 계산에는 본질적으로 2가지 관계식이 연관된다. 첫째는 물과 CO_2 의 양에 관련된 질량 평형 (Mass balance) 식 (1)이고 둘째는 동위원소 분별정수가 관련된 식 (2)이다.

$$aX_i + bY_i = aX_f + bY_f \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}} = (1000 + X_i) / (1000 + Y_i) \quad (2)$$

여기서 X_i , X_f , Y_i , Y_f 는 각각 반응 전의 CO_2 의 $\delta^{18}\text{O}$, 반응 후의 CO_2 의 $\delta^{18}\text{O}$, 반응 전의 H_2O 의 $\delta^{18}\text{O}$, 반응 후의 H_2O 의 $\delta^{18}\text{O}$ 를 의미하며 a 와 b 는 각각 CO_2 와 H_2O 의 산소 몰 농도이다. 그리고 $\alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}}$ 는 CO_2 와 H_2O 간의 동위원소 분별정수이다. $\alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}}$ 는 온도의 함수이므로 반응하는

온도에 따라 그에 맞는 분별정수를 선택해야 한다. 이 분별정수의 총족과 함께 질량 평형을 만족시키는 반응 전의 H_2O 의 $\delta^{18}\text{O}$ ($=Y_i$)를 구하는 것이 물의 산소 동위원소 비의 측정을 위한 최종 목표이다. (2)를 Y_i 에 관하여 풀어 (1)에 대입한 후 다시 Y_i 대하여 풀면

$$Y_i = [(a/b)(X_i - X_f)] + [(1000 + X_f) / \alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}} - 1000] \quad (3)$$

을 얻을 수 있다. (3)에서 보는 바와 같이 a/b 비가 0에 가까워질 때, 즉 CO_2 의 양이 H_2O 의 양에 비하여 극소량일 때, 첫 번째 항 $[(a/b)(X_i - X_f)]$ 은 무시할 수 있게 되며, Y_i 의 값은 두 번째 항 $[(1000 + X_f) / \alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}} - 1000]$ 에 의해서만 전적으로 좌우되게 된다. 이러한 경우에는 반응 후의 CO_2 중의 산소 동위원소 비 (X_f)만 측정하게 되면 Y_i , 즉 반응 전의 H_2O 에 들어 있는 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 비를 계산할 수 있게 된다. 그러나 미량의 물 시료를 사용하는 경우에는 a/b 를 무시할 수 없으며 반응 전의 CO_2 의 산소 동위원소 비(X_i) 또한 알고 있어야 한다.

규산염 광물의 분석

규산염 광물에서 산소를 추출하기 위해선 규산염 광물과 불소 또는 불소 화합물 (F_2 , $\text{F}_2 + \text{HF}$, ClF_3 , $\text{HF} + \text{ClF}_3$, BrF_3 , BrF_5 , IF_5)을 반응시켜야 한다 (Baertschi, Silverman, 1951; Taylor, Epstein, 1962; Clayton, Mayeda, 1963; Borthwick, Harmon, 1982; Vennemann, Smith, 1990). 이중 BrF_3 가 현재 가장 널리 이용되고 있으며 F_2 가스는 미국 Caltech에서 배출된 연구자들 사이에 이용되고 있다. 일부 연구자들이 가격이 저렴한 ClF_3 과 BrF_3 를 이용한 실험을 시도하고 있지만 일부 규산염 광물 (Mg-rich 감람석, 녹렴석, 저어콘 등)에서 재현성 있는 결과를 얻지 못하기 때문에 아직 널리 이용되지 못하고 있다 (Vennemann, Smith, 1990). 불소 화합물을 이용하지 않는 방법으로 규산염 광물을 흑연과 약 $1600\sim 2000^\circ\text{C}$ 고온에서 반응시켜 CO 를 만든 후 CO_2 로 변환시켜 분석하는 방법이 Clayton, Epstein (1958)에 의하여 개발되었으나 실험 과정이 번거롭고 석영과 철산화물 (iron oxide)을 제외한 대부분의 광물에서 재현성 있는 결과를 얻지 못했기 때문에 이용되지 않는다.

불소 가스 (F_2)를 이용할 경우 국내에서는 불소의 순도가 20% 이상 되는 것은 현재 수입이 불가능하기 때문에 혼합 가스로부터 고순도의 불소 가스를 정제하여 사용하여야 한다. 혼합 가스로부터 고순도 불소 가스의 정제는 $\text{K}_3\text{NiF}_6 + 1/2\text{F}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{NiF}_6 \cdot \text{KF}$ 반응에 의하여 이루어진다 (Asprey, 1976). 시료와 반응하고 남아 있는 불소 가스는

$KBr + 1/2F_2 \rightarrow KF + Br$ 반응이나 $2F_2 + C \rightarrow CF_4$ 반응에 의하여 F_2 보다 안전한 Br 이나 CF_4 로 변환시켜 배기 시킨다. 매우 유독한 물질인 불소나 불소 화합물은 사용 시 시료 전처리 진공 장치에서 누출될 위험이 있으므로 안전에 특별한 주의를 요한다.

불소 화합물과 반응하여 생성된 O_2 가스는 백금 촉매를 이용하여 변환기 (converter) 내에서 $550 \sim 600^\circ C$ 탄소봉 (graphite rod)과 반응시키면 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 반응에 의하여 CO_2 로 변환된다 (Clayton, Mayeda, 1963). 이 과정에서 온도가 너무 높으면 CO 가 발생하는데 ^{18}O 는 CO_2 보다 CO 에 선택적으로 농집 되기 때문에 동위원소 분별이 크게 일어난다 (Taylor, Epstein, 1962). 그리고 일단 CO 가 만들어지면 CO_2 로 다시 변환시키기 어렵기 때문에 주의 를 기울여야 한다.

변환기 내부에는 O_2 를 CO_2 로 변환하기 위한 탄소봉 또는 탄소 디스크 (disk)가 들어 있는데 백금 선이 탄소봉이나 디스크 가까이 위치하여 변환을 촉진하는 촉매제로 이용되고 있다. Clayton, Mayeda (1963)의 장치에서 사용된 변환기는 탄소봉을 백금 선으로 균질하게 감은 형태로서 이 백금 선이 반응 온도인 $550 \sim 600^\circ C$ 까지 가열시키는 열원의 역할과 함께 촉매제로서 작용하고 있다. 탄소봉은 사용함에 따라 점점 가늘어지고 부서지기 쉬운 (brittle) 상태로 되기 때문에 백금 선과의 접촉면이 감소되어 $O_2 \rightarrow CO_2$ 변환 초기에 조정된 전압으로는 충분한 반응 온도를 얻기 어려워지게 된다. 이로 인하여 $O_2 \rightarrow CO_2$ 변환 시간이 길어지는 등 효율이 급격히 낮아지는 현상을 보이게 된다. 이러한 문제점은 탄소봉을 새 것으로 교체함으로써 부분적으로 해소되기는 하나 그 효율이 좀처럼 회복되지 않는 경우가 있는데, 이는 촉매제로 작용하고 있는 백금 선의 표면이 반응물질로 사용되는 할로젠 혹은 그 화합물에 의하여 오염되는 경우가 흔히 그 원인이 되고 있다. 이를 회복시키는 방법으로는 열원이 되고 있는 백금선 자체를 질산이나 왕수 (Aqua Regia)에 잠깐 담가 표면의 오염물을 제거함으로써 다시 촉매제로의 효율을 되찾게 할 수 있다. 또는 사용하는 탄소봉을 platinum chloride ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 용액에 담구었다가 사용함으로써 백금 선의 촉매 역할을 대신하는 것도 또 다른 방법으로 알려지고 있다. 탄소봉을 새 것으로 교체하면 처음 몇 시료는 $O_2 \rightarrow CO_2$ 변환이 잘 되지 않는 경우도 있는데 이럴 경우엔 백금선이 탄소봉 주위에 균질하게 위치하도록 간격을 잘 조정하여 백금선이 변환에 알맞은 온도에 도달할 수 있도록 하여야 한다.

$O_2 \rightarrow CO_2$ 변환도 한번에 밸브를 열어 계속적으로 반응시키는 것 보다 밸브를 3~4회 나누어 열고 닫아 일부분

씩을 반응시키면 $O_2 \rightarrow CO_2$ 변환 과정을 효과적으로 감시할 수 있고 변환에 걸리는 시간도 줄일 수 있다. Clayton, Mayeda (1963)의 장치에서는 수은 토플러 펌프 (mercury Toepler pump)를 사용하여 발생한 O_2 를 변환기로 옮기고 있으나, 진공 장치의 전체 길이만 충분히 짧다면 토플러 펌프 없이도 밸브를 열고 O_2 를 확장시키는 단계적 과정을 거침으로써 모든 O_2 를 CO_2 로 변환시킬 수 있다. 다만 발생한 CO_2 가 역류하여 반응로 쪽의 액체 질소 Trap에 채집되는 것을 방지하기 위하여 변환기와 반응로 쪽의 밸브 사이에 한 개의 보조 U-trap을 설치하는 것이 필수적이다.

CO_2 로의 변환이 끝난 다음 이를 동위원소 분석을 위하여 sample tube에 포집하기 전에 그 발생량 (yield)을 측정하는 것은 전처리 과정을 점검하는 목적뿐만 아니라 가능한 안전 사고를 예방하기 위해서도 필수적이다. 진공 장치 내로 아주 미세한 공기의 유입이 있어도, 각 단계에서 걸리는 시간을 감안하면 CO_2 이외에 예기치 않은 다른 가스를 채집하게 되는 수가 있다. 이와 같이 과량의 가스가 채집된 상태에서 sample tube를 봉하고 액체 질소 trap을 제거하면 sample tube는 큰 압력 하에 놓여지게 되며, 약한 충격에도 sample tube는 폭발될 수 있다. 따라서 진공 장치를 다룰 때 안전을 위하여 보안경을 착용하는 것이 필수적이다. 설령 sample tube가 폭발될 정도로 다른 가스가 포집되지 않았더라도 다른 가스의 포집은 분석 결과에 큰 영향을 미치기 때문에 각별히 주의를 기울여야 한다.

O_2 를 CO_2 대신에 직접 분석하면 동중량 간섭 (isobaric interference)에서 파생되는 분석 오차를 줄일 수는 있지만, O_2 가스는 공기 중의 O_2 에 의하여 오염되기 쉬우며, 어는점이 너무 낮아 액체 질소를 이용하여 용기에 포집할 수 없다. 설령 포집 하더라도 직접 분석시 질량 분석기의 핵심 부품인 필라멘트를 산화시키기 때문에 아주 특별한 경우가 아니면 O_2 를 CO_2 로 변환하여 분석한다. 질량 분석기를 이용하여 CO_2 의 탄소와 산소 동위원소 비를 측정하는 경우 $\delta^{13}C$ ($=^{13}C^{16}O^{16}O$)는 질량수가 45로 같은 $^{12}C^{16}C^{17}$ 에 의하여 약 6.5% 그리고 $\delta^{18}O$ ($=^{12}C^{16}O^{18}O$)는 질량수가 46으로 같은 $^{12}C^{17}C^{17}C$ 와 $^{13}C^{16}O^{17}O$ 에 의하여 약 0.2% 영향을 받기 때문에 Craig (1957)의 보정식을 이용하여 측정된 값들을 보정한 후 이용해야 한다.

유독성 가스인 F_2 가스는 지구상에서 전기 음성도가 가장 큰 원소로 거의 모든 물질과 격렬히 반응한다. 시료를 반응시키는 온도인 $500 \sim 600^\circ C$ 에서 F_2 를 견딜 수 있는 금속은 순수한 니켈이 거의 유일한 금속이라 할 수 있다. 그러나 이 온도에서도 F_2 와 니켈은 미약하지만 반응하여 니

켈 용기의 표면에 얇은 피막을 형성하게 된다. 온도가 높아짐에 따라 반응 속도가 커져서 용기를 부식시킬 위험이 커질 뿐만 아니라 분석 자료의 질도 떨어지게 되므로 반응로의 온도가 가능하면 600°C를 넘지 않도록 주의해야 한다. 그러나 일부 규산염 광물 (감람석, 자철석, 석류석 등)은 F_2 나 BrF_5 와 반응이 잘 일어나지 않기 때문에 반응을 촉진시키기 위하여 650~690°C에서 반응시키기도 한다 (Taylor, Epstein, 1962; Clayton, Mayeda, 1963).

반응에 이용되는 F_2 나 BrF_5 가 시료의 양에 비하여 부족한 경우 산소의 분별 작용이 크게 일어나므로 반드시 반응에 필요한 양보다 과량의 F_2 나 BrF_5 를 넣어야 좋은 결과를 얻을 수 있다 (Garlick and Epstein, 1967). 아울러 새로운 시료를 넣기 전에 이전에 반응한 시료 분말을 반응 용기 내에서 제거하여야 앞의 시료에 의한 잔류 효과를 줄일 수 있다. 반응 후 남은 분말은 반응 용기를 진공 장치에서 분리한 후 용기를 거꾸로 하여 제거하거나 용기의 분리없이 진공 청소기를 이용하여 제거할 수도 있다.

안정 동위원소 전처리 장치 중 규산염 광물에서 산소를 추출하는 장치는 설치부터 보정에 이르기까지 많은 시간과 경험이 요구되며 또한 위험이 수반되는 장치이다. 진공 장치가 설치된 이후의 과정에서 보정은 필수적이다. 시료에서 발생한 산소를 이산화탄소로 전환하는 과정을 진공 장치 내에서 반복하게 되는데, 사용 재질인 스테인레스 강이나 니켈합금으로 제작된 부품들의 내부에 흡착된 산소 또는 산소 화합물들이 시료에서 발생하는 산소에 더 이상 영향을 주지 않을 때까지 표준 시료와 불소 화합물에 의한 반복 처리를 계속해야 한다. 진공 장치를 처음 설치한 경우엔 시료를 넣지 않은 반응 용기에 불소 화합물만 넣고 반응시키는 과정을 여러 번 반복하여 반응 용기 표면에 피막을 형성시키는 것도 중요한 작업의 하나이다. 일단 보정이 끝난 다음에도 주기적으로 진공 장치의 내부 상태와 진공상태를 표준 시료를 이용하여 점검하여야 한다. 규산염 전처리 장치에서 가스의 채집 시간이 길어질수록 $O_2 \rightarrow CO_2$ 변환 과정에서 CO_2 가 소실될 가능성이 높아지기 때문에 이 과정에서 걸리는 시간을 최소화하는 것이 이상적이다.

최근 들어 레이저 기술의 가속적인 발달에 따라 레이저를 이용하여 각종 광물 시료에서 산소 동위원소 비를 측정하려는 연구들이 시도되고 있다 (Elsenheimer, Valley, 1992; Sharp, 1992; Wiechert, Hoefs, 1995). 이 방법은 열원을 전기 가열로 대신에 CO_2 나 Nd:YAG (Nd-doped yttrium-aluminum garnet) 레이저로 대체하였을 뿐 전통적인 전처리 방법과는 원리적으로 다를 것이 없다. 따라서 이 방법도 시료로부터 O_2 가스를 추출하기 위

하여 F_2 나 BrF_5 와 같은 시약을 사용하여야 한다. 다만 이 방법은 시료의 연마 표면상에서 광물의 특정 부위의 동위원소 비를 측정할 수 있다는 점에서 미세 영역에서의 산소 동위원소 분석에 유용한 방법으로 앞으로 크게 응용성이 기대되고 있다. 그러나 이러한 방법은 분석 오차가 전통적인 전처리 방법에 비하여 비교적 크고, 응용 과정에 수반되는 edge-effect를 극복하여야 하므로 아직까지는 개발 단계라 할 수 있다. 이 밖에 이온 프로브를 이용하여 광물의 산소 동위원소 비를 측정하려는 노력이 이루어지고 있지만 오차가 너무 커서 ($\geq 1\%$) 일반적인 연구에는 아직 이용되지는 않고 있다 (Giletti *et al.*, 1978; Freer and Dennis, 1982).

수소 동위원소 분석법 및 고찰

물의 분석

물의 수소 동위원소 비를 분석하기 위해선 물을 수소 가스로 환원해야 한다. 이렇게 준비한 수소 가스를 질량 분석기에서 측정한다. 물의 수소 동위원소 분석을 위한 전처리 법으로는 ① 물을 뜨거운 금속 마그네슘과 반응시키는 방법 (Kamen, 1948), ② 물을 methane과 methyl deuteride와 같은 탄화수소로 변환시키는 방법 (Orchin *et al.*, 1949), ③ 조성을 알고 있는 수소가스와 물을 평형 교환시키는 방법 (Kirshenbaum, 1951; Horita, 1988; Coplen *et al.*, 1991), ④ 뜨거운 금속 우라늄과 물을 반응시키는 방법 (Bigeleisen *et al.*, 1952; Friedman, Smith, 1958; Godfrey, 1962; Savin, Epstein, 1970) ⑤ 뜨거운 금속 아연과 물을 반응시키는 방법 (Graff, Rittenberg, 1952; Friedman, 1953; Coleman *et al.*, 1982; Kendal, Coplen, 1985; Hayes, Johnson, 1988; Tanweer *et al.*, 1988) 등이 있다. 이들 방법에는 각각 여러 가지 문제점이 있지만 금속 우라늄과 금속 아연을 이용한 환원법이 전 세계적으로 가장 널리 이용되어 왔다. 유독한 우라늄에 비하여 아연은 사용이 편리하고 구하기 쉽고 덜 위험하기 때문에 현재 점점 더 많이 이용되고 있는 추세이다. 백금 촉매를 이용한 H_2-H_2O 평형 교환법은 짧은 시간 내에 다량의 시료를 자동 측정할 수 있는 큰 장점에도 불구하고 온도의 변화에 따른 수소 동위원소 분별이 너무 커서 ($6\%/^{\circ}C$) 반응 온도를 적어도 $\pm 0.05^{\circ}C$ 까지 유지해야 하는 기술적인 어려움이 있다.

진공 장치 내에서 물과 우라늄을 고온에서 반응시키면 $2H_2O + U \rightarrow UO_2 + 2H_2$ 반응에 의하여 수소 가스가 발생한다. 물과 우라늄을 반응시키는 온도는 연구자들 간에

400~800°C로 차이가 크지만 600~750°C 가장 널리 이용되는 온도이다 (Bigeleisen *et al.*, 1952; Friedman, Smith, 1958; Godfrey, 1962). 우라늄은 분말 대신에 turning이 흔히 사용되는데 이는 물과 우라늄의 반응을 원활하게 하고 또한 반응 중에 우라늄을 heated zone에 위치시켜 우라늄 수화물 (Uranium hydride)이 생성되는 것을 피하기 위함이다 (Bigeleisen *et al.*, 1952). 우라늄은 사용하기 전에 표면에 묻어 있는 불순물을 제거하기 위하여 진한 질산으로 세척한 후 탈이온수로 서너 번 헹구어 실온에서 잘 말려야 한다.

물과 아연을 고온에서 반응시키면 $2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} = \text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2$ 반응에 의하여 수소 가스가 발생한다. 아연을 이용하여 물을 환원시키는 방법은 우라늄을 이용하는 방법에 비하여 많은 장점 (구하기 쉽고 안전하며 값이 저렴함)이 있다. 따라서 많은 연구자들이 반응의 최적 조건을 얻기 위한 실험을 수행해 왔으며 최적의 반응 온도, 아연의 세척법, 반응 용기와 진공 장치 제작 등에 대한 많은 논문들이 발표되었다 (Coleman *et al.*, 1982; Kendall, Coplen, 1985; Hayes, Johnson, 1988; Tanweer *et al.*, 1988; Tanweer, 1990). 물과 아연을 반응시키는 온도는 실험자에 따라 400~500°C로 다소 차이가 있다 (Friedman, 1953; Coleman *et al.*, 1982; Kendall, Coplen, 1985; Tanweer *et al.*, 1988). Hayes, Johnson (1988)은 온도 변화에 따른 실험을 실시하여 500°C에서 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. Tanweer *et al.* (1988)은 아연 입자의 크기가 분석 결과에 거의 영향을 미치지 않지만 아연의 양과 반응 온도가 반응의 조건으로 중요함을 지적하였다. Tanweer (1990)은 아연 입자의 표면에 묻어 있는 산화물이나 물 등과 같은 불순물들이 결과에 커다란 영향을 미치는 것을 실험을 통해 확인했으며 이들을 제거하는 방법으로 1% 질산을 이용하여 아연의 표면을 세척한 후 사용하기 전에 진공 하에서 300°C로 예열한 후 사용할 것을 제안한 바 있다. Vennemann, O'Neil (1993)은 마이크로 주사기를 이용하여 물 시료를 아연이 든 pyrex 튜브에 주입하는 장치를 보고하였다. 이 방법을 이용하면 공기의 오염을 거의 받지 않는 상태에서 미량의 물을 처리할 수 있다.

현재 물의 수소 동위원소 분석을 위하여 상업적으로 공급되는 아연으로는 미국 인디애나 대학 (Indiana Univ.) 지질학과 Biogeochemical Lab.에서 공급하는 제품과 (Hayes, Johnson, 1988) 영국 BDH Chemicals Ltd.에서 공급하는 AnalaR BDH Zinc shot (0.5~2.0 mm)가 있다.

우라늄을 사용할 때는 활성탄이 채워진 용기를 액체 질소 trap에 넣어 사용하거나 토플러 펌프를 사용하여야 발

생되는 수소를 직접 채집할 수 있기 때문에 실험이 번거롭고 위험이 따른다. 그러나 아연 사용 시에는 H_2O 의 형태로 채집되므로 토플러 펌프를 쓸 필요가 없어서 안전하게 실험할 수 있다. 우라늄법에 의하여 H_2 를 직접 채집한 경우 H_2 분자는 크기가 작아서 확산에 의하여 용기에서 유실되거나 용기 내부의 수소 화합물과 동위원소 교환 반응에 의하여 분별 작용이 일어날 가능성이 있으므로 가능하면 빨리 질량 분석기에서 분석하여야 한다. 이와는 달리 아연법을 이용하는 경우엔 물의 형태로 저장할 수 있어 분석 전 장기간 보관이 용이하다. 다만 상온에서도 극히 느린 속도이지만 아연과 물이 반응하므로 이를 피하기 위해서는 냉동 보관을 해야 한다. 아연 사용 시는 다량의 시료들을 전처리한 후 이를 모아서 집중적으로 질량 분석할 수 있는 이점이 있다.

많은 연구자들은 아연과 물의 비가 달라지거나 반응 용기가 달라짐에 따라 수소 가스의 생산량과 측정되는 수소 동위원소 조성이 달라지는 현상을 발견하고 이러한 원인을 연구자들에 따라 여러 가지 이유로 설명해 왔다. 이러한 원인으로 고려되고 있는 것으로는 ① 아연 내에 이미 존재하는 수소에 의한 오염 (Kendall, Coplen, 1985; Sudzuki, 1987), ② 수소가 반응시 아연에 용해되는 현상 (Florkowski, 1985), ③ 수소가 아연에 흡착되는 현상 (Demeny, Forizs, 1991; Demeny, 1995), ④ 용기 벽을 통한 수소의 확산 현상 (Vennemann, O'Neil, 1993), ⑤ borosilicate 유리에 함유된 수소와의 교환 반응 (Kendall, Coplen, 1985) 등이 있다. 이와 같이 다양한 원인에 의한 수소 동위원소 분별 작용에 의하여 측정되는 수소 동위원소 조성이 크게는 40%까지 변할 수 있으나 그 원인에 대해서는 아직도 이견이 많다. 연구자들은, ① 물과 아연의 비를 가능하면 일정하게 하거나, ② 아연을 사용하기 전에 진공 하에서 300~350°C로 가열하여 가능한 수소 오염원을 बे기 시키거나, ③ 물을 1 μl 이상 사용하여 바탕 효과 (blank effect)를 줄이거나, ④ 질량 분석기로 분석하기 전에 용기를 가열하여 아연에 흡착된 수소를 다시 탈착시키거나, ⑤ Pyrex 유리 대신에 석영이나 Vycor 유리를 이용하면 수소 동위원소 조성이 달라지는 정도를 줄일 수 있음을 실험을 통하여 확인하였다.

현재 널리 사용되고 있는 인디애나 대학의 아연도 아주 미세한 양이지만 H_2 를 포함하고 있으며, 사용되는 방법이 미량의 물 (1~3 μl)을 시료로 사용하는 경우는 아주 적은 H_2 의 오염일지라도 오염원의 수소 동위원소 조성이 시료와 차이가 날 경우 영향을 초래할 수 있다. 이러한 바탕 효과를 최소화하기 위하여 보통 전처리 과정에서 거치는 진공 하에서 아연의 350°C 예열 과정이 필수적이며, 이

처리 이후에도 일부가 남아 있을 가능성도 배제할 수 없다. 공급되는 인디아나 대학의 아연은 그 batch마다 약간 다른 특성을 보이므로 각 batch에 대하여 이러한 바탕 효과와 균질성을 파악하는 것이 무엇보다도 미량 시료 처리에 중요한 작업이며, 시료의 양을 $3\mu\text{l}$ 이상 사용하는 것이 이러한 아연의 영향을 줄일 수 있는 길이기도 하다. 표준 시료를 사용하여 만일 이러한 바탕 효과가 미치는 영향을 정량화 할 수 있다면 균질한 동일 batch의 아연을 사용하는 경우, 결과에서 이 바탕 효과를 제거하여 줄으로써 간단히 측정치를 보정해 줄 수 있는 것이다.

규산염 광물의 분석

합수 규산염 광물로부터 물을 추출하여 수소 가스로 환원시키는 장치는 Friedman, Smith (1958)과 Godfrey (1962)가 이용했던 진공 장치와 외형 및 원리가 유사한 것들이 오랫동안 이용되어 왔다. 이 장치들에서는 고주파 가열법으로 합수 규산염 광물에서 물을 추출하고 우라늄을 이용하여 물을 수소 가스로 환원시킨다.

고주파 가열법으로 규산염 광물 중의 물을 추출하는 경우 2가 철을 함유하는 광물은 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 부터 환원된 수소 가스가 물과 함께 방출되기 시작하는데, 탈수 속도가 빠른 경우 시료가 들어 있는 석영관 내부에 방전이 일어날 수 있다. 방전이 일어나면 물이 이온화(dissociation)되고 진공 그리스(vacuum grease)를 사용하는 장치에서는 그리스를 산화시키기 때문에 이 과정에서 수소 동위원소 분별이 크게 일어나게 된다(Suzuoki, Epstein, 1976). 이를 막기 위해서는 방출되는 수소 가스를 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 의 CuO 또는 Cu_2O 와 반응시켜 물로 바꾸어 주거나(Suzuoki, Epstein, 1976) 탈수 속도를 느리게 하여 방전이 일어나지 않는 상태에서 수소 가스를 용기에 포집하여야 한다.

아연 환원법에서는 일반적으로 광물에서 추출되는 수소가 H_2O 의 형태로 직접 채집되지만 H_2 의 형태로 발생할 경우 수소 전처리 장치에 부착된 CuO-Cu-Ag 전기로에서 H_2O 의 형태로 전환되어 채집되게 된다. 이러한 전환 과정과 아연과의 반응에서 일어날 수 있는 불완전한 반응 및 시료의 불균질성을 감안할 때 광물의 수소 분석은 물 시료 분석에 비해 대개의 경우 분석 오차가 더 크다.

Vennemann, O'Neil (1993)은 고주파 가열로 대신에 시료를 석영관(내경 4 mm 외경 6 mm)에 담고 이를 가스 불꽃으로 가열하여 탈수한 후 아연과 반응시키는 매우 간편한 실험 장치를 보고하였다. 석영관에 분말 시료만 적재하면 가열 과정에서 분말 시료가 폭발적으로 날리면

서 진공 장치 내로 흩날릴 수 있으므로 시료 위에 석영 입자와 quartz wool을 탑재하면 이와 같은 현상을 예방하고 안정되게 물을 추출할 수 있다. 가열 과정에서 시료로부터 물과 함께 방출되는 수소가스는 700°C CuO 전기로에서 물로 변환시킨다. 분석 시 사용되는 유리관, 석영관, 석영 분말 및 quartz wool은 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 에서 30~120분 정도 가열하여 가능한 수소 오염원을 제거하여야 재현성이 훨씬 뛰어난 분석 자료를 얻을 수 있다. 그러나 이상치는 불꽃의 온도를 조절하지 못하거나 석영 분말이 탑재된 윗부분을 가열하면 시료에서 물이 모두 빠져 나오기 전에 석영관이 찌그러져서 추가적인 탈수를 방해하거나 석영관에 작은 구멍이 만들어져 시료가 공기 중의 물에 의하여 오염될 가능성이 있다. 대부분의 광물에서는 문제가 없지만 smectite와 montmorillonite가 혼합된 시료나 ilvaite 시료는 가열 시 시료와 석영관이 반응하여 석영관에 구멍이 생기는 경우가 종종 생긴다. Ilvaite는 석영관과 반응이 일어나지 않을 정도의 저온 불꽃으로 물을 추출하여도 충분하다. Smectite와 montmorillonite가 혼합된 시료는 시료와 석영 분말을 2:1로 혼합하여 반응에 필요한 것보다 과잉의 실리카를 공급하고 정상적인 불꽃으로 추출하여도 시료와 석영관이 반응하는 것을 억제시킬 수 있다.

고주파 가열법을 이용하여 시료를 가열하는 것보다 산소+LPG 불꽃으로 가열하는 것이 시료로부터 훨씬 빨리 탈수를 시킬 수 있다. 6 mm 외경의 석영유리에 시료를 넣고 진공을 잡는 것은 고주파 가열로를 사용할 때보다 진공 장치는 부피의 현격한 감소와 밀폐성 향상을 가져와 빠른 시간 내 고진공에 도달하게 하는 효과가 있다.

진공 전처리 장치의 유리관들은 열선을 감아 항상 따뜻하게 하여 시료에서 방출된 물이 유리벽에 흡착되지 않도록 하는 것이 매우 중요하다. 분석에 필요한 시료의 양은 시료의 물 함량에 따라 달라지나 대개 30~200 mg이다. 시료들은 전처리하기 전에 110°C 진공 오븐에서 하룻밤 동안 배기하여 시료 표면에 흡착된 물을 제거하여야 한다. 또한 수소 동위원소 분석에 필요한 물의 양은 1~5 μl 로 대단히 적은 양이기 때문에 공기 중의 물의 오염에 대단히 민감하다. 따라서 시료 전처리 시에 진공 장치 내로 공기의 유입이 없도록 각별한 주의를 하여야 한다.

최근 들어 표면 분석 장비인 이온 프로브를 이용하여 합수 규산염 광물에서 수소 동위원소 비를 측정하려는 연구가 시도되고 있다(Deloule *et al.*, 1991). 그러나 이러한 방법은 분석 오차가 너무 커서 ($\pm 10\%$) 현재로서는 이용에 어려움이 있다.

결 언

안정 동위원소는 지구과학, 환경과학, 고고학, 농학, 식품공학과 의학 등의 다양한 학문 분야에서 연구의 중요한 도구로 광범위하게 응용되고 있다. 안정 동위원소 비 분석을 위하여 현재 보편적으로 사용하고 있는 질량 분석기는 가스 시료를 이용하기 때문에 시료 준비에 특별한 전처리 기술을 요구된다. 앞에서 우리는 산소와 수소 안정 동위원소 분석을 위한 시료 전처리 방법의 장단점과 주의점을 시료별로 기술하였다. 안정 동위원소 분석은 질량 분석기로 동위원소를 분석하는 것보다 시료들로부터 대상이 되는 동위원소를 가스 상태로 추출하는데 대부분의 시간이 들고 오차의 많은 부분도 이 과정에서 수반되게 된다. 이러한 오차를 최소화하기 위해선 표준 시료를 이용하여 진공 장치의 주기적으로 점검하고 보정해야 한다. 아울러 전처리의 각 과정에서 동위원소 분별 작용이 일어나지 않도록 세심한 주의를 기울여야 할뿐만 아니라, 기존 실험실에서 경험자들과의 공동 작업을 통하여 각 과정을 완전히 습득하는 것이 분석의 재현성 향상과 실험실 안전도 확립에 매우 중요하다.

사 사

이 연구는 기초과학지원연구소의 특정 연구 과제 (PN 00016)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드린다. 초고를 세심하게 심사하여 주시고 유익한 지적을 하여주신 김규한 교수님께 깊이 감사드린다.

참고문헌

- Asprey, L. B. (1976) The preparation of very pure fluorine gas. *J. Fluor. Chem.*, v.7, p.359-361.
- Baertschi, P. and Silverman, S. R. (1951) The determination of the relative abundance of the oxygen isotopes in silicate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.1, p.317-328.
- Bigeleisen, J. D., Perlman, M. L. and Prosser, H. C. (1952) Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analyses. *Anal. Chem.*, v.24, p.1356-1357.
- Borthwick, J. and Harmon, R. S. (1982) A note regarding ClF_3 as an alternative to BrF_5 for oxygen isotope analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.46, p.1665-1668.
- Brenninkmeijer, C. A. M., Kraft, P. and Mook, W. G. (1983) Oxygen isotope fractionation between CO_2 and H_2O . *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section)*, v.1, p.181-190.
- Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1963) The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.27, p.43-52.
- Clayton, R. N. and Epstein, S. (1958) The relationship between $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratios in coexisting quartz, carbonate, and iron oxides from various geological deposits. *J. Geol.*, v.66, p.352-371.
- Coleman, M. L., Shepherd, T. J., Durham, J. J., Rouse, J. E. and Moore, G. R. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analyses. *Anal. Chem.*, v.54, p.993-995.
- Coplen, T. B., Wildman, J. D. and Chen, J. (1991) Improvements in the gaseous hydrogen-water equilibration technique for hydrogen isotope ratio analysis. *Anal. Chem.*, v.63, p.910-912.
- Craig, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.12, p.133-149.
- Deloule, E., Albarede, F. and Sheppard, S. M. F. (1991) Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 105, p. 543-553.
- Demény, A. (1995) H isotope fractionation due to hydrogen-zinc reactions and its implications on D/H analysis of water samples. *Chem. Geol.* v.121, p.19-25.
- Demény, A. and Forizs, I. (1991) On some preparation methods in stable-isotope mass spectrometry and their geochemical applications. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.5, p.524-526.
- Dugan, J. P. Jr. and Borthwick, J. (1986) Carbon dioxide-water oxygen isotope fraction factor using chlorine trifluoride and guanidine hydrochloride techniques. *Anal. Chem.*, v.58, p.3052-3054.
- Dugan, J. P. Jr., Borthwick, J., Harmon, R. S., Gagnier, M. A., Glahn, J. E., Kinsel, E. P., Macleod, S. and Vignino, J. A. (1985) Guanidine hydrochloride method for determination of water oxygen isotope ratios and the oxygen-18 fractionation between carbon dioxide and water at 25°C. *Anal. Chem.*, v.57, p.1734-1736.
- Elsenhimer, D. and Valley, J. W. (1992) In situ oxygen isotope analysis of feldspar and quartz by Nd:YAG laser microprobe. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section)*, v.101, p.21-42.
- Epstein, S. and Mayeda, T. K. (1953) Variations of the $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.4, p.213-224.
- Florkowski, T. (1985) Sample preparation for hydrogen isotope analysis by mass spectrometry. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v.36, p.991-992.
- Freer, R. and Dennis, P. F. (1982) Oxygen diffusion studies, I. A preliminary ion microprobe investigation of oxygen diffusion in some rock-forming minerals. *Miner. Mag.*, v.45, p.179-192.
- Friedman, I. (1953) Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.4, p.89-103.
- Friedman, I. and Smith, R. L. (1958) The deuterium content of water in some volcanic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.15, p.218-228.
- Garlick, G. D. and Epstein, S. (1967) Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamor-

- posed rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.31, p.181-214.
- Giletti, B. J., Semet, M. P. and Yund, R. A. (1978) Studies in diffusion, III. Oxygen in feldspars, an ion microprobe determination. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.42, p.45-57.
- Godfrey, J. D. (1962) The deuterium content of hydrous minerals from the East-Central Sierra Nevada and Yosemite National Park. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.26, p.1215-1245.
- Gonfiantini, R. (1981) Determination of the oxygen isotope composition of natural waters. IAEA Tech. Rept., 210.
- Graff, J. and Rittenberg, D. (1952) Microdetermination of deuterium in organic compounds. *Anal. Chem.*, v.24, p.878-881.
- Hayes, J. M. and Johnson, M. W. (1988) Reagent and procedure for preparation of H₂ for hydrogen-isotopic analysis of water. Indiana Univ. (unpublished).
- Horita, J. (1988) Hydrogen isotope analysis of natural waters using an H₂-water equilibration method: a special implication to brines. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section)*, v.72, p.89-94.
- Kamen, M. D. (1948) *Radioactive tracers in biology*. New York, Academic press, 131p.
- Kendall, C. and Coplen, T. B. (1985) Multisample conversion of water to hydrogen by zinc for stable isotopic determination. *Anal. Chem.*, v.57, p.1438-1440.
- Kirshenbaum, I. (1951) Physical properties and analysis of heavy water. Ch. 4, Sect. 5, New York, McGraw-Hill Book Co.
- O'Neil, J. R., Adami, L. H. and Epstein, S. (1975) Revised value for the O¹⁸ fractionation between CO₂ and H₂O at 25°C. *J. Res. U. S. Geol. Surv.*, v.3, p.623-624.
- O'Neil, J. R. and Epstein, S. (1966) A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications. *J. Geophys. Res.*, v.71, p.4955-4961.
- Orchin, M., Wender, I. and Friedel, R. A. (1949) Determination of deuterium in water (conversion to methyl deuteride and methane and measurement by mass spectrometer). *Anal. Chem.*, v.21, p.1072-1073.
- Savin, S. M. and Epstein, S. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.34, p.25-42.
- Sharp, Z. D. (1992) In situ laser microprobe techniques for stable isotope analysis. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section)*, v.101, p.3-19.
- Sudzuki, N. (1987) A water conversion method for D/H ratio analyses and its accuracy. *Geochem. J.*, v.21, p.29-33.
- Suzuoki, T. and Epstein, S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.40, p.1229-1240.
- Tanweer, A. (1990) Importance of clean metallic zinc for hydrogen isotopic analysis. *Anal. Chem.*, v.62, p.2158-2160.
- Tanweer, A., Hut G. and Burgman, J. O. (1988) Optimal conditions for the reduction of water to hydrogen by zinc for mass spectrometric analysis of the deuterium content. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section)*, v.73, p.199-203.
- Taylor, H. P. Jr. and Epstein, S. (1962) Relationship between O18/O16 ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks, Part1: Principles and experimental results. *Geol. Soc. Bull.*, v.73, p.461-480.
- Vennemann, T. W. and O'Neil, J. R. (1993) A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section)*, v.103, p.227-234.
- Vennemann, T. W. and Smith, H. S. (1990) The rate and temperature of reaction of ClF₃ with silicate minerals, and their relevance to oxygen isotope analysis. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section.)*, v.86, p.83-88.
- Wiechert, U. and Hoefs, J. (1995) An excimer laser-based micro analytical preparation technique for in-situ oxygen isotope analysis of silicate and oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.59, p.4093-4101.