

## 新 H/Device를 이용한 자연수의 수소동위원소비 측정

박성숙\* · 윤성택\* · 소칠섭\*

### Introduction to a New Sample Preparation Apparatus (H/Device) for Measurement of Hydrogen Isotope Composition of Natural Water

Seong-Sook Park\*, Seong-Taek Yun\* and Chil-Sup So\*

**ABSTRACT:** In the hydrologic and hydrochemical studies of natural waters, oxygen and hydrogen isotope compositions of waters are very important to elucidate the origin and circulation pattern of water in the hydrologic system. The hydrogen isotope analysis of waters usually has been undertaken through the reduction of water to form hydrogen gas using pure metals (in general, zinc and uranium). In 1996, a new apparatus (H/Device) was developed to prepare the water samples (by the reduction with Cr metal) without some intrinsic problems that may yield incorrect and/or inaccurate data, and was installed at 1997 in the Center for Mineral Resources Research (CMR) in Korea University. However, the optimistic conditions of preparation and analysis of samples has not been established. In this paper, we introduce the efficiency of H/Device to obtain accurate hydrogen isotope values of water, and discuss both the optimum conditions including the effective reduction time and the probable mixing (memory) effect between successive samples. We obtained large amounts of a laboratory working standard (KUW; Korea University Water) with the average  $\delta D_{SMOW}$  value of  $-42.1 \pm 1.0\%$  ( $1\sigma$ ).

## 서 언

1950년대 이후 안정동위원소 분석에 대한 국제적 관심의 증가 및 전자기술의 진보와 더불어 질량분석기 (mass spectrometer)를 이용한 동위원소비 측정의 정확성은 물론 수행시간, 처리방법이 계속 향상되어 왔으며, 질량분석기의 크기 또한 꾸준히 축소되어 왔다. 특히, 분석에 필요한 시료의 양이 매우 감소되어 왔다는 점은 괄목할 점이다. 이에 따라, 안정동위원소 연구는 여러 물질의 기원, 형성환경 및 순환과정을 규명하는 주요 수단으로서 자리잡게 되었다 (Attendorn, Bowen, 1997). 반면, 국내에서는 안정동위원소 분석 시설조차 제대로 갖추어지지 않은 상황이었다. 그러나, 1990년 이후 일부 대학 및 연구소에 질량분석기가 도입되면서 국내의 안정동위원소 연구분야도 발전을 거듭하고 있다.

수소동위원소 지구화학은 다음과 같은 두 가지 이유에

서 특별한 관심을 끌고 있다. 첫째, 수소는  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  등 여러 산화상태로 지상 또는 지하 깊은 곳을 포함한 다양한 환경에 우세하게 존재한다. 둘째, 수소는 안정동위원소 (H와 D) 사이에 가장 큰 상대적 질량 차이를 갖으며, 따라서 여러 동위원소종 중에서 안정동위원소비에 있어 가장 큰 변화 폭을 보인다. 이러한 수소동위원소의 특성을 이용하여 물질의 기원과 역사, 운반 과정 및 물리·화학적 환경 등에 대한 활발한 연구가 수행되고 있으며, 수문학, 지질학, 기후학, 생태학, 의학, 생물학 등 여러 학문 분야에 널리 활용되고 있다 (Gonfiantini, Gat, 1981).

수문학, 지질학 관련 분야의 연구에 있어 자연수의 수소동위원소비를 측정하기 위해서는 반드시 물을 수소 가스로 환원시키는 전처리 과정을 수행하여야 한다. 지금까지 알려진 전처리 방법은 금속 환원제를 이용한 환원 및 수소가스와 교환 평형 등 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있으며, 세부적으로 여러 방법이 개발·이용되고 있다. 그러나, 개별 세부 기법들은 시료량, 반응시간, 정확성 (특히 2차오염 가능성), 안전성 등에 있어 장·단점을 갖고 있다. 따라서 정확한 수소동위원소비 측정을 위해서는 전처

\* Department of Earth & Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea

리 과정의 수행에 세심한 주의가 필요하다 (cf. Lee, Lee, 1996).

본 논문에서는 최근 개발되어 아시아 지역에서는 최초로 고려대학교 전략광물자원 연구센터에 도입·설치된 "H/Device"를 활용한 수소동위원소 전처리 기법을 소개하고, 실제 분석 결과에 영향을 줄 수 있는 여러 요인들에 대한 실험적 검토를 통하여 최적 전처리·분석 조건에 대하여 토의하고자 한다.

### 기존의 자연수 환원 전처리 기법 고찰

앞 절에서 언급한 바와 같이, 자연수를 수소가스로 환원 전처리하는 기법으로는 첫째, 물을 동위원소 조성을 알고 있는 수소가스와 완전히 교환 평형시키는 방법 (Kirshenbaum, 1951; Horita, 1988; Coplen *et al.*, 1991), 둘째, 환원제로서 금속을 이용하여 수소를 형성하는 방법 (Bigeleisen *et al.*, 1952; Graff, Rittenberg, 1952; Friedman, 1953; Friedman, Smith, 1958; Godfrey, 1962; Savin, Epstein, 1970; Coleman *et al.*, 1982; Kendall, Coplen, 1985; Hayes, Johnson, 1988; Tanweer *et al.*, 1988)으로 나누어 볼 수 있다. 본 절에서는 세부 방법들에 대하여 장·단점을 중심으로 요약하여 고찰하고자 한다.

백금 등 금속 촉매를 사용하여 물을 조성을 알고 있는 수소 가스와 평형 교환시키는 방법은 금속을 이용한 환원법에 비하여 훨씬 많은 양의 물 시료를 필요로 하는 큰 단점이 있으며, 교환이 진행되는 동안의 동위원소 분별값이 온도에 크게 좌우되므로 (약 6%/°C) 정확한 온도를 유지해야 ( $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ) 하는 기술적인 어려움이 있다 (Gehre *et al.*, 1996).

환원제로서 금속을 이용하여 수소를 형성하는 물의 환원 방법에 대하여 기술하면 다음과 같다. 대부분의 실험실에서는 금속 환원제로서 우라늄 (Bigeleisen *et al.*, 1952)이나 아연 (Graff, Rittenberg, 1952; Friedman, 1953; Demeny, 1995)을 이용하고 있으며, 그 밖에 크롬, 텅스텐과 마그네슘 등의 활용성도 언급되어 왔다.

고온의 금속 마그네슘을 물과 반응시키는 방법은 '기억 효과 (memory effect)', 즉 수소결합 물질의 연소 과정에 발생하는 물이 연소로 (combustion trains)나 진공계 (vacuum systems)에 강하게 흡착되는 것을 막기 위해 개발되었다. 그러나, 이 방법도 몇 가지 제한점을 갖고 있다. 즉, 분석에 필요한 시료의 양에 유의해야 하고, 반응시 평형상태에 정확하게 도달되어야 하며, 시료 또는 분석기 내에 존재할 수 있는 기타 가스에 의한 오염 등을 들 수

있다 (Bigeleisen *et al.*, 1952).

고온의 우라늄을 이용한 환원법은  $2\text{H}_2\text{O} + \text{U} \rightarrow \text{UO}_2 + 2\text{H}_2$  (g)로 표현되며, 이 때 일반적으로 사용하는 반응 온도는  $600\sim 750^\circ\text{C}$ 이다 (Bigeleisen *et al.*, 1952; Friedman, Smith, 1958; Godfrey, 1962). 우라늄 금속은 반응을 더욱 용이하게 하기 위하여 분말 형태보다는 터닝 (turning) 형태를 이용하며, 진한 질산을 이용하여 터닝 표면의 불순물을 제거한 후 실리카 튜브 내에 보관하였다가 사용한다 (Bigeleisen *et al.*, 1952). 그러나, 우라늄 터닝을 이용한 환원법도 몇 가지 단점을 갖고 있다. 우선, 우라늄과 토폴러 펌프 안에 들어 있는 수은의 맹독성을 들 수 있으며, 우라늄 자체도 질소와 유기 화합물에 의해 쉽게 오염되는 성질이 있다. 또한, 가스 추출시 물이 완전히 제거되지 않고 남아 생기는 소위 '기억효과' 때문에 수소의 동위원소 분별이 야기될 수 있으며, 이를 제거하기 위해서는 진공 라인을 상당한 온도까지 가열해야 한다. 특히, 염수 (saline water)의 경우는 쉽게 탈수되지 않고 남아 큰 오류를 유발할 수 있다. 분석 이전에  $350^\circ\text{C}$ 의 온도에서 시료를 증류시키는 과정에도 많은 시간이 소모되며, 이 과정은 데이터 오류의 주된 원인이 되기도 한다.

이와 같이 특성이 매우 강하고 위험하며 구하기 매우 어려운 우라늄의 단점을 보완하기 위하여, 구하기 쉽고 안전하며 값이 싼 아연을 이용하는 방법이 연구되었다 (Coleman *et al.*, 1982; Kendall, Coplen, 1985; Hayes, Johnson, 1988; Tanweer *et al.*, 1988; Tanweer, 1990; Schimmelmann, DeNiro, 1993; Demeny, 1995). 물과 고온의 아연은  $2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2$  (g)의 반응에 의하여 진행되며, 이 때의 반응 온도는  $400\sim 500^\circ\text{C}$ 의 범위이다 (Friedman, 1953; Coleman *et al.*, 1982; Kendall, Coplen, 1985; Tanweer *et al.*, 1988). Hayes, Johnson (1988)은 온도 변화에 따른 환원 실험을 통해  $500^\circ\text{C}$ 가 최적 온도임을 제안하였다. Coleman *et al.* (1982)은  $450^\circ\text{C}$ 에서의 환원 반응 실험에서 아연 금속 입자의 크기에 유의해야 함을 지적하고, 가스 포집 후 모관 (capillary)을 밀봉하는데 너무 많은 시간이 걸려 물의 증발에 따른 동위원소 분별의 문제점이 있음을 지적하였다. Kendall, Coplen (1985)은 모관 내의 물을 반응 용기 내에서 환원시키는 방법을 제시하였으며, 9 mm 직경의 보로실리케이트 튜브를 이용하는 '튜브 밀봉법'도 보로실리케이트 유리에 함유된 수소와의 동위원소 교환 반응이 문제가 될 수 있음을 지적하였다. Vennemann, O'Neil (1993)은 마이크로 주사기를 이용하여 물을 아연이 들어 있는 파이렉스 튜브 내로 주입하는 장치를 고안하였다. 이 방법을 이용하면 기존의 우라늄 환원법이 갖는 단점

(여러 장치의 복잡한 세척 절차 및 유도 용광로의 필요성 등)을 극복하고 값싸고 간단하게 짧은 시간 내에 미량의 물 시료만으로 처리가 가능하다. 그러나, 파이렉스 유리, 석영, 비커 (vycor) 유리 등의 용기에 존재하는 수소와의 동위원소 분별이 문제될 수 있음을 보고하였다. 실제로, 다양한 요인에 의한 수소동위원소 분별작용에 의하여 최대 40%까지 동위원소 값이 변할 수 있다고 한다.

**새로운 “H/Device”의 구성 및 장점**

크롬 금속을 이용한 환원법은 1960년대 이후부터 연구 활용되고 있다. 다른 금속 환원제 (아연, 우라늄, 망간 등)에 비하여 크롬은 탄소, 질소, 산소, 황 및 할로겐족 원소와 반응하여 열적으로 안정한 화합물을 잘 형성하며, 특히 유기물을 포함한 합수소 화합물로부터 순수한 수소를 만들어 내는 장점이 있다 (Gehre *et al.*, 1996). 환원 반응은  $2Cr+3H_2O \rightarrow Cr_2O_3+3H_2$  (g)로 표현된다.

본 보문의 연구에서 사용한 “H/Device” (Fig. 1)는 Gehre *et al.* (1996)에 의해 처음 개발된 크롬 산화법이다. 크롬 분말 50~100 mg (입자 크기 <0.16 mm)을 양쪽 끝이 열린 석영 튜브 (직경 6 mm, 길이 252 mm)의 불록한 부분에 채우고 양쪽 끝에는 크롬 분말이 새지 않도록 석영 섬유 (quartz wool)를 소량 넣어 5 mm 정도로 채운다. 이 반응 장치는 반응 가열로 (furnace)에 수직으로 꽂아 어느 정도 고정하며, 격막 (septum)을 이용하여 대기 중과 완전히 차단되도록 밀봉한다. 그 후, 온도 조절기를 이용하여 실온 (30°C)에서 시작하여 100°C 단위로 반응 온도를 단계적으로 높여 준다. 1~2 시간 후 반응 장치의 온도가 800°C에 도달하게 되면, 터보 펌프를 이용하여 완벽한 진공 상태를 조성함으로써 깨끗한 내부가 유지 되도록 한다. 진공 상태가 유지되면, 소량의 물 시료 (1

μl)를 마이크로 주사기 (Hamilton사 제품; 2 μl용)로 취하여 H/Device로 수직 주입하여 환원 반응을 일으키게 하며, 발생한 수소 가스는 압력 구배에 의해 질량분석기로 자동 유입된다. 자동 샘플러 (autosampler; model A 200S)를 이용하면 한꺼번에 30개의 물 시료를 장치하여 순차적인 분석을 수행할 수 있다 (Fig. 1).

본 장치를 이용하면, 1) 극미량의 물 시료를 이용하는 점, 2) 고온에서의 환원 및 평형 반응 시간, 즉 물 시료의 주입부터 측정까지의 시간이 매우 짧다는 점, 3) 순차적으로 자동 분석이 가능한 점, 4) 특히 환원 반응시 공기에 의한 2차 오염을 완전히 차단할 수 있다는 점, 5) 크롬 금속의 사용으로 안정한 크롬 산화물을 형성하기 때문에 환원 반응의 신뢰성이 높다는 점 등 때문에 매우 효율적으로 재현성이 매우 높은 수소 동위원소비를 얻을 수 있다.

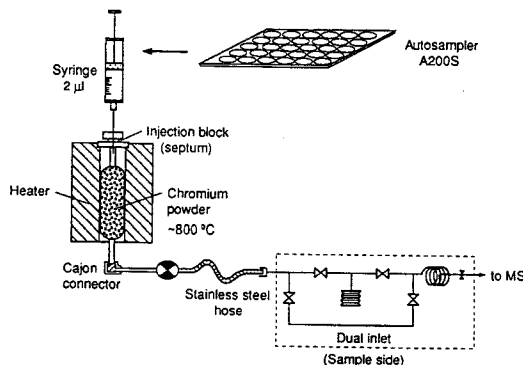
**“H/Device”를 활용한 수소동위원소비 측정 결과: 최적 분석 조건 고찰**

“H/Device”를 이용하여 전라광물자원 연구센터 동위원소 분석실의 탈이온수인 KUW (Korea University Water)를 환원 반응시킨 후, 질량분석기 (모델: Finnigan MAT 252 Gas/Isotope Ratio Mass Spectrometer)를 이용하여 수소동위원소비를 측정하였다. 아울러 국제 표준 시료인 Vienna SMOW (V-SMOW) 및 SLAP의 분석도 함께 수행하였다. 수소동위원소비는 V-SMOW를 표준으로 하여 δ 표기법으로 나타내었다. 특히, 이온원 (ion source)에서 이온과 분자들이 충돌하면서 H<sub>2</sub><sup>+</sup> 및 HD<sup>+</sup> 외에 H<sub>3</sub><sup>+</sup>가 생성되는 소위 ‘H<sub>3</sub><sup>+</sup> factor’를 사전에 측정하고 (Schoeller *et al.*, 1983) 이를 보정하였다.

본 연구에서는 수소동위원소비에 오차를 유발할 수 있는 주요 변수들인 환원 반응 시간 (실험 1)과 기억효과 (실험 2)에 대하여 검토하고, 국제 표준 시료인 V-SMOW와 SLAP을 이용하여 측정값의 정확성과 재현성을 검증 (실험 3)하였다. 이를 통하여 H/Device를 이용한 수소동위원소비 측정의 효율성 및 정확성과 재현성을 제시하고자 한다. H/Device를 이용한 최적 분석 조건은 아직 연구된 바 없다.

**실험 1: 환원 반응 시간**

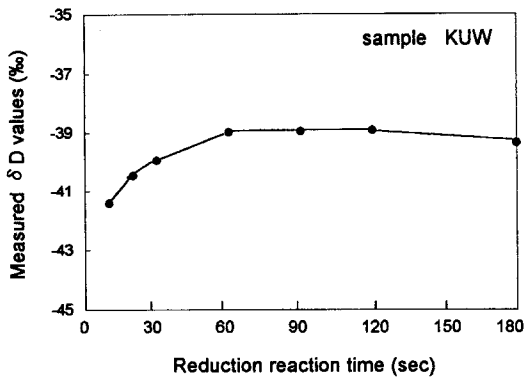
KUW 물 시료 1 μ와 크롬과의 환원 반응 시간을 여러 단계 (10초, 20초, 30초, 60초, 90초, 120초, 180초)로 변화시키면서 (각 시간 단계별 측정은 5회씩 반복) 가장 효율적으로 δD 값을 측정할 수 있는 환원 반응 시간을 알아



**Fig. 1.** Schematic diagram showing the configuration and preparation principle of the reduction apparatus “H/Device”.

**Table 1.** Variation of hydrogen isotope composition of a water sample (KUW) in relation to the reaction time between water and Cr metal (reaction temperature=800°C).

Reaction time (sec)	Measured $\delta D$ value (‰)					Average (‰)	Standard deviation
	1	2	3	4	5		
10	-41.32	-41.44	-41.53	-41.23	-41.52	-41.41	0.13
20	-40.27	-40.20	-40.50	-40.54	-40.81	-40.46	0.24
30	-39.70	-39.90	-39.77	-40.30	-40.10	-39.95	0.25
60	-39.00	-38.48	-38.87	-39.18	-39.41	-38.99	0.35
90	-38.72	-39.01	-39.13	-38.45	-39.45	-38.95	0.38
120	-38.73	-39.00	-38.92	-39.24	-38.71	-38.92	0.22
180	-39.43	-39.77	-38.55	-40.01	-39.00	-39.35	0.59



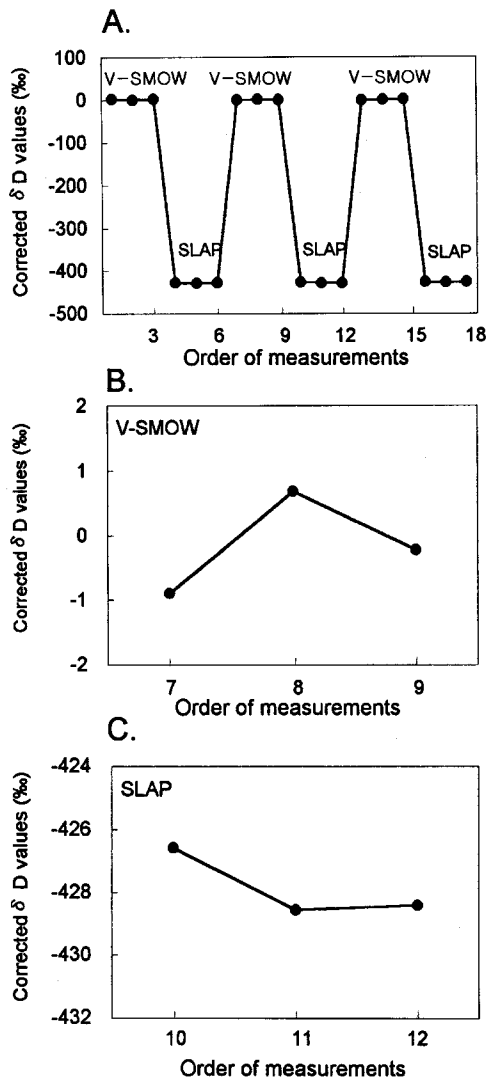
**Fig. 2.** Variation of the measured  $\delta D$  values (relative to V-SMOW) for a water sample (KUW) in relation to the reduction time. Sample preparation was done by using a new apparatus "H/Device".

보았다 (Table 1). 그 결과, 10초에서 30초까지의 환원 반응 시간에서는  $\delta D$  값은 점차 증가하는 경향을 보여주었으나, 60초 이후부터는 시간에 상관 없이 거의 변화되지 않는 양상을 보여 주었다. 즉, 물-크롬 환원 반응 시간은 60초 이상 유지하면 평형에 도달하게 됨을 알 수 있다. 따라서, 환원 반응 시간은 60초로서 최단 시간을 선택하여 수행함이 효율적이라 사료된다.

## 실험 2: 기억 효과

자동 샘플러를 이용하여 시료 (수소 가스)를 분석기 내로 연속 자동 주입할 경우 이전 시료에 의한 분석 결과의 변화, 즉 '기억 효과 (memory effect)'를 유발할 수 있다. 이를 확인하기 위하여, 수소 동위원소값의 차이가 큰 V-SMOW (0‰)와 SLAP (-428‰) 시료를 각 3회씩 번갈아 분석하면서 분석값의 변화 양상을 고찰하였다. 즉, 3개의 V-SMOW 시료의 측정이 완료됨과 동시에 3개의 SLAP 시료가 연속 측정되었다. 이 때, 각 시료 (1 ml)의 환원 반응 시간은 60초로 일정하게 유지하였다.

그 결과는 Fig. 3과 같다. 7~9번째 V-SMOW의 측정값



**Fig. 3.** Diagrams showing the variation of corrected  $\delta D$  values for successively measured V-SMOW and SLAP samples. Measurements in the analytical orders 7 to 9 (for V-SMOW) and 10 to 12 (for SLAP) are also shown in two enlarged diagrams (B and C). Data in the orders 7 and 10 reflect the 'memory effect' by previous samples.

을 보면, 7번째 값이 8 및 9번째 값에 비해 다소 낮은 반면 8 및 9번째 측정치는 다소 높고 거의 일정하게 나타나고 있다 (Fig. 3B). 7번째 측정값은 이전 (4~6번째)에 수행된

SLAP 시료의 영향, 즉 기억효과를 반영한다. SLAP 시료의 10~12번째 측정값의 경우에도 10번째 값이 11 및 12번째

**Table 2.** Repeatedly measured  $\delta D_{SMOW}$  values of the sample KUW

Date	Measured value (‰)	Corrected value (‰)	Date	Measured value (‰)	Corrected value (‰)
Feb-08-98	-37.2	-42.3	Feb-20-98	-36.7	-41.8
	-37.3	-42.3		-36.7	-41.8
	-38.2	-43.3		-36.4	-41.5
	-38.1	-43.2	Feb-21-98	-38.2	-43.2
	-37.4	-42.5		-38.2	-43.3
	-37.6	-42.6		-37.5	-42.6
	-38.6	-43.7	Feb-23-98	-37.5	-42.6
	-37.9	-43.0		-38.1	-43.2
	-37.8	-42.9		-37.7	-42.8
	-37.8	-42.9		-38.2	-43.3
	-38.7	-43.7		-38.1	-43.2
	-38.4	-43.5	Feb-25-98	-37.0	-42.1
	-38.6	-43.7		-37.2	-42.2
	-38.8	-43.9	Feb-26-98	-36.0	-41.1
	-37.8	-42.8		-36.4	-41.5
Feb-12-98	-37.2	-42.2		-35.7	-40.8
	-37.9	-43.0	Mar-03-98	-36.4	-41.5
	-37.0	-42.0		-35.9	-41.0
	-37.0	-42.1		-35.6	-40.7
	-38.6	-43.6		-35.2	-40.2
	-38.3	-43.3		-35.6	-40.7
	-38.2	-43.3		-35.7	-40.8
	-36.9	-42.0	Mar-04-98	-36.8	-41.9
	-36.6	-41.7		-36.8	-41.8
Feb-13-98	-37.6	-42.6		-36.9	-41.9
	-37.8	-42.9	Apr-15-98	-37.0	-42.1
	-36.1	-41.2		-37.1	-42.2
	-37.4	-42.5		-36.9	-42.0
Feb-15-98	-35.1	-40.2		-36.9	-42.0
	-35.1	-40.1		-37.1	-42.2
	-35.5	-40.5	Apr-16-98	-35.5	-40.6
	-36.0	-41.0		-35.6	-40.7
	-38.0	-43.0		-35.7	-40.8
	-38.3	-43.4		-36.2	-41.3
Feb-16-98	-37.3	-42.3		-36.2	-41.3
	-36.4	-41.5			
	-37.2	-42.3			
	-37.5	-42.6			
	-37.1	-42.2			
Feb-19-98	-39.1	-44.2			
	-38.4	-43.4			
	-35.5	-40.6			
Feb-20-98	-36.4	-41.4			
	-36.3	-41.4	Avg.	-37.1	-42.1
	-36.2	-41.2	S.D.	1.0	1.0

Experimental conditions: sample amount=1  $\mu$ l, reduction reaction time=60 sec, reaction temperature=800°C

\*After correction using an international standard V-SMOW

**Table 3.** Repeatedly measured  $\delta D$  values of the samples V-SMOW and SLAP

A. SMOW ( $\delta D=0\%$ )			B. SLAP ( $\delta D=-428\%$ )			
Date	Measured value (%)	Corrected value (%)	Date	Measured value (%)	Corrected value (%)	
Feb-16-98	6.0	5.1	Apr-12-98	5.1	Feb-18-98	-420.7
	5.5	4.9		4.9		-423.3
Feb-18-98	5.5	4.5	Feb-19-98	4.5	Feb-19-98	-420.7
	5.9	4.3	Feb-21-98	4.3	Feb-21-98	-424.2
	4.9	4.3		4.3		-422.9
	5.5	3.8	Feb-24-98	3.8	Feb-24-98	-423.8
Feb-19-98	4.1	Apr-13-98	5.1	5.1	Feb-25-98	-423.4
	5.2		5.1	5.1	Feb-25-98	-423.6
Feb-21-98	4.6		5.3	5.3		-423.5
	4.5		5.7	5.7		-422.6
Feb-23-98	4.9		5.7	5.7		-420.0
	4.9		5.4	5.4	Mar-05-98	-421.0
Feb-25-98	5.4		4.8	4.8		-422.0
	5.8		5.2	5.2		-422.6
Mar-03-98	5.5	Apr-14-98	5.8	5.8		-423.3
	5.9		5.6	5.6	Mar-24-98	-422.0
	5.8		5.3	5.3		-422.6
	5.1		5.6	5.6		-423.1
	4.8		5.4	5.4		-423.5
	3.6	Apr-15-98	5.4	5.4		-423.6
Mar-04-98	4.8		6.2	6.2	Apr-13-98	-422.5
Mar-06-98	4.8		5.8	5.8		-422.5
	3.6		5.5	5.5		-422.5
	3.6		5.5	5.5	Apr-14-98	-422.9
	3.6		5.1	5.1		-423.4
Mar-26-98	5.2		5.8	5.8		-423.3
	5.2		5.7	5.7	Apr-17-98	-423.0
	4.3		5.7	5.7		-422.1
	4.9		6.0	6.0		-422.2
	4.9		5.5	5.5	Apr-18-98	-421.2
	3.7		5.9	5.9		-423.2
	4.2		5.5	5.5		-423.0
	4.2		5.4	5.4		-421.5
	4.3		5.5	5.5		-422.5
Mar-27-98	4.3		5.3	5.3	Avg.	-422.6
	4.2		5.0	5.0	S.D.	1.0
Apr-11-98	3.6		4.5	4.5		
	3.7	Apr-16-98	5.4	5.4		
Apr-12-98	3.8		6.0	6.0		
	3.7		6.1	6.1		
	4.7		6.3	6.3		
	5.2		6.1	6.1		
	4.9	Apr-18-98	4.1	4.1		
	5.0		5.7	5.7		
	4.6		4.8	4.8		
	5.1					
	4.6	Avg.	5.0	5.0		
	4.7	S.D.	0.7	0.7		

Experimental conditions: sample amount=1  $\mu$ l, reduction reaction time=60 sec, reaction temperature=800°C

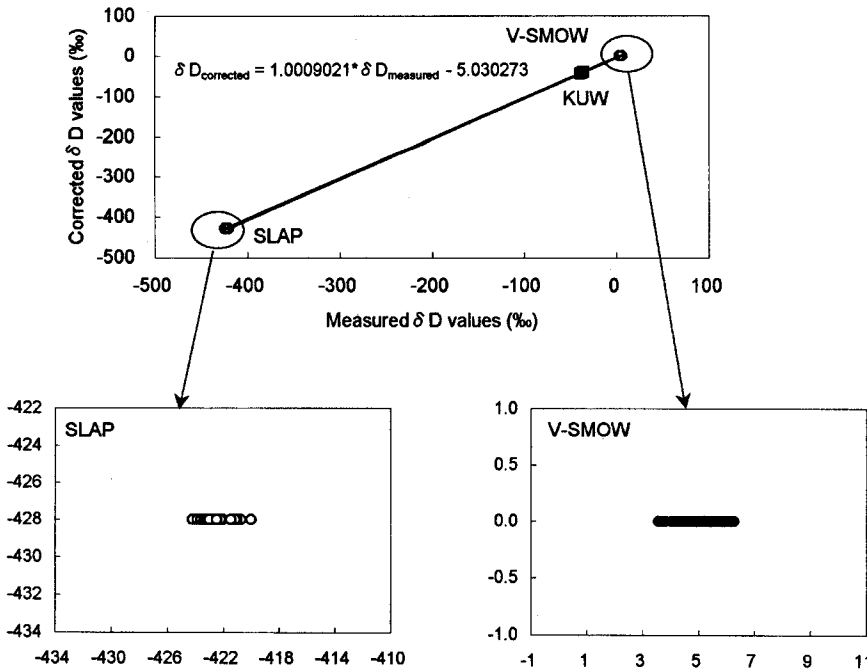


Fig. 4. A hydrogen-isotope correction curve obtained through repeated measurements of the international standards V-SMOW and SLAP. Two enlarged diagrams are shown at bottom. Sample preparation was done by using a new apparatus "H/Device".

계 값에 비해 다소 높게 나타나 7~9번째 V-SMOW에 의한 영향을 반영하고 있다 (Fig. 3C). 따라서, 서로 상이한 동위원소 조성을 갖는 시료를 연속적으로 분석하는 경우에는 하나의 시료에 대하여 최소한 3회 이상의 반복 분석치를 얻어야 하며, 특히 기억효과를 반영하고 있는 최초의 분석치는 분석값의 산출시 배제하여야 한다.

### 실험 3: 분석값의 정확성과 재현성 확인 및 보정

V-SMOW와 SLAP 및 KJW 물시료를 대상으로 수소 동위원소비를 반복 측정함으로써 분석값의 정확성 및 재현성을 확인하고 정확한  $\delta D$ 값을 산출하기 위한 회귀선을 구하였다 (Table 3). 이 때, 환원 반응 시간은 모두 60초로 하였으며, 기억효과를 배제하기 위하여 전술한 방법을 사용하였다. 이들 시료의 측정값에 대한 상관 관계도, 즉 보정곡선은 Fig. 4와 같다. V-SMOW와 SLAP 시료에 대한 분석 결과의 오차 ( $1\sigma$ )는 각각 0.7% 및 1.0%로서 매우 좋은 재현성을 보여준다. 한편, 이 회귀 보정선을 이용하여 전략광물자원 연구센터 실험실 표준 시료 (KJW)에 대한 측정값 (Table 2)을 보정한 결과,  $\delta D_{avg} = -42.1\%$  ( $1\sigma = 1.0\%$ )로 산출되었다 (Fig. 4).

결론적으로, 새로운 환원 전처리 장치인 H/Device를 이용한 본 연구에서 재현성이 매우 좋은 (오차 1% 미만)

수소동위원소값을 얻을 수 있는 최적 분석 조건을 확립하였다. 국내에서도 자연수의 수소동위원소비 분석에 있어 H/Device의 활용이 증대되기를 기대한다.

## 사 사

본 연구는 전략광물자원 연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 연구센터내 동위원소 분석실의 Finigan MAT 252 및 H/Device를 사용하였다. 실험실 정비를 도와주고, 본 실험 결과에 대해 건설적인 토의를 제공한 김 상태 석사 및 이 영준 박사에게 감사한다.

## 참고문헌

- Attendorn, H.G. and Bowen, R.N.C. (1997) Radioactive and stable isotope geology. Chapman & Hall, London, 522p.
- Bigeleisen, J., Perlman, M.L. and Prosser, H.C. (1952) Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. Anal. Chem., v. 24, p. 1356-1357.
- 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 analysis. 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.
- Demeny, 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.
- 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.
- Gehre, M., Hoefling, R., Kowski, P. and Strauch, G. (1996) Sample preparation device for quantitative hydrogen isotope analysis using chromium metal. *Anal. Chem.*, v. 68, p. 4414-4417.
- 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. and Gat, J.R. (1981) Stable isotope hydrology: Deuterium and oxygen-18 in the water cycle. IAEA, Vienna, 339p.
- 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 H<sub>2</sub> for hydrogen-isotopic analysis of water. *Ind. Rep.*, Indiana University, Bloomington.
- Horita, J. (1988) Hydrogen isotope analysis of natural waters using an H<sub>2</sub>-water equilibration method: a special implication to brines. *Chem. Geol.*, v. 72, p. 89-94.
- Kendall, C. and Coplen, T.B. (1985) Multisample conversion of water to hydrogen by zinc for stable isotope determination. *Anal. Chem.*, v. 57, p. 1437-1440.
- Kirshenbaum, I. (1951) Physical properties and analysis of heavy water, Ch. 4, Sect. 5. McGraw Hill Book Co., New York.
- Lee K.S. and Lee I.S. (1996) Discussions about sample preparation techniques for oxygen and hydrogen isotope analysis. *Econ. Environ. Geol.*, v. 29, p. 207-214 (in Korean).
- Savin, S.M. and Epstein, S. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 34, p. 25-42.
- Schimmelmann, A. and DeNiro, M.J. (1993) Preparation of organic and water hydrogen for stable isotope analysis: Effects due to reaction vessels and zinc reagent. *Anal. Chem.*, v. 65, p. 789-792.
- Schoeller, D.A. Peterson, D.W. and Hayes, J.M. (1983) Double-comparison method for mass spectrometric determination of hydrogen isotopic abundances. *Anal. Chem.*, v. 55, p. 827-832.
- Tanweer, A. (1990) Importance of clean metallic zinc for hydrogen isotope 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.*, v. 73, p. 199-203.
- 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.*, v. 103, p. 227-234.