

다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용한 신속하고 정밀한 Pb 동위원소 분석

최만식* · 정창식 · 신형선 · 임태선

한국기초과학지원연구원 동위원소분석팀

Rapid and Precise Determination of Pb Isotope Ratios Using Multi-Collector ICP/MS

Man Sik Choi*, Chang-Sik Cheong, Hyung Seon Shin and Tae-Sun Yim

Isotope Research Team, Korea Basic Science Institute, 52 Eoeun-Dong, Yuseong-Ku, Daejeon 305-333, Korea

요약: 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; MC/ICP/MS; AXIOM MC 모델)를 이용한 Pb 동위원소 분석 시 고려 사항인 Pb/Tl 비율, Pb 농도 영향, 기질 원소 영향을 살펴보고, NBS 981 용액을 2001년 3월부터 8월까지 42번 측정하여 정확도 및 재현성을 검토하였다. 그리고 암석, 청동기 및 퇴적물 시료의 Pb 동위원소를 분석하여 열 이온화 질량분석기(TIMMS) 자료와 비교하였다. NBS 981 Pb 200 ng으로 동위원소 비율을 측정하였을 때 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 비율은 약 500 ppm(2sd), $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 비율은 100~200 ppm(2sd)의 재현성을 얻을 수 있었다. Pb 동위원소 분석의 정확도 및 재현성 측면에서 최적 조건은 1) Pb/Tl 농도 비가 10 이고 2) Pb 농도가 100 ng/ml 이상이며 3) 질량 분별 효과는 지수 법칙에 따라 보정하고 이 때 사용된 Tl의 동위원소 비율($^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$)은 2.3887이며 질량 분별 인자는 측정된 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 비율로부터 경험적으로 구해진 Pb의 인자를 이용하는 것이었다. 시료 중의 기질 원소들(matrix elements)에 의한 Pb 동위원소 비율의 영향은 없는 것으로 판단되며, TIMMS와 비교된 시료들에 대하여 Pb 동위원소들은 측정 오차 범위 내에서 잘 일치하였다. 즉, MC/ICP/MS에 의한 Pb 동위원소 분석은 시료 전처리 단계를 줄여도 TIMMS와 유사한 정밀도를 얻을 수 있어 신속한 분석방법이라 할 수 있다.

핵심어: Pb 동위원소, MC/ICP/MS, TIMMS

Abstract: This study investigated the effects of Pb/Tl ratio, Pb concentration and concomitant matrix elements on the measurement of Pb isotope ratios using multi-collector ICP/MS (AXIOM MC model). Accuracy and reproducibility of Pb isotope ratios in NBS 981 solution were estimated for 42 data measured from March to August 2001. Pb isotopes measured in rocks, bronzes and sediments were compared to data measured by TIMMS. Reproducibilities for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios were about 500 ppm (2sd) and for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ were 100~200 ppm for 200 ng of Pb in NBS 981 solution. The optimum conditions for the analysis of Pb isotope ratios with AXIOM MC for best accuracy and reproducibility were defined as follows; 1) Pb/Tl ratio is about 10 2) Pb concentration is about 100 ng/ml 3) correction for mass discrimination is performed by exponential law using 2.3887 of $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ and Pb mass fractionation factor empirically obtained from $\ln(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})-\ln(^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl})$ relationship. The sample data measured with MC/ICP/MS for acid-digested and chemically separated rock samples, and acid-digested bronze samples and sediment samples coincide with those of TIMMS within analytical errors. Therefore, MC/ICP/MS is a rapid analytical technique for Pb isotope ratios with the similar precision compared with TIMMS.

Key words: Pb isotopes, MC/ICP/MS, TIMMS

*Corresponding author: Tel. 82-42-865-3444, E-mail. rewchun@comp.kbsi.re.kr

서 론

대륙 지각에서 Pb 동위원소는 ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb 및 ^{208}Pb 로 구성되어 있고 이 중 ^{204}Pb 만 원래 존재하였던 동위원소이며 다른 동위원소들은 각각 ^{238}U , ^{235}U 및 ^{232}Th 의 방사성 붕괴에 의해 형성된 안정한 동위원소들이다. 지구 생성 후 기원이 다른 동위원소들의 비율 즉, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 비율은 계속하여 증가하여 왔다. 따라서 Pb 동위원소 비율은 암석의 연령과 암석 형성 시 Th/Pb, U/Pb 비율에 따라 변화한다. 이러한 점들을 이용하여 Pb 동위원소는 암석의 연대 측정, Pb의 기원 추적, Pb 오염물질의 근원지 추적 등의 다양한 연구에 활용되고 있다(Dickin, 1995).

Pb 동위원소 비율의 측정은 주로 열이온화 질량분석기(TIMMS)로 이루어졌으나 환경에서 Pb 오염원 추적과 같은 연구에는 사극자 유도결합질량분석기(ICP/MS)도 사용되었다(e.g. Mukai *et al.*, 1994). 최근에 개발된 다검출기 유도결합플라즈마 질량분석기(Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)는 플라즈마의 본질적인 불안정성을 동위원소 동시 검출로 극복할 수 있게끔 설계된 전자석형 ICP/MS이다(Walder and Furuta, 1993; Walder, 1997). ICP/MS에서는 시료 도입이 대기압 하에서 이루어지고 다른 원소들의 영향도 매우 적어 동위원소 비율을 측정하는데 필요한 시료 전처리 및 기기 작동 시간이 매우 적어 다량의 시료를 빠른 시간 내에 처리할 수 있는 것이 큰 장점이다. 여기에 검출기를 여러 개 장착하여 동위원소 비율을 측정하면 TIMS 측정 시 얻을 수 있는 정밀도를 획득할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 Pb와 같이 질량 분석기에서의 질량 분별 효과(mass fractionation effect)를 보정할 수 있는 안정한 동위원소가 없는 경우 플라즈마에서 성질이 유사하고 질량 수가 유사한 원소(예를 들면 Tl)를 시료에 혼합하여 이를 이용한 질량 변이 보정이 가능하다. 이러한 장점들로 인해 최근에는 Cu(Marechal *et al.*, 1999), Fe(Belshaw *et al.*, 2000), Zn(Marechal *et al.*, 2000), Mo(Siebert *et al.*, 2001), W(Halliday *et al.*, 1998), Tl(Rehkaemper and Hallyday, 1999) 등의 동위원소 비율 측정과 이들의 자연계에서의 동위원소 변이를 밝혀내는 연구들이 활발히 수행되고 있다.

이 연구는 최근에 한국기초과학지원연구원에 설치된 MC/ICP/MS를 이용하여 Pb 동위원소 비율을 분석하는 방법에 대하여 기술하고 여러 종류의 시료에서 측정된 Pb 동위원소 비율을 같은 시료에서 TIMS로 측정한 결과와 비교하고자 한다.

재료 및 방법

MC/ICP/MS

이 연구에 사용된 MC/ICP/MS는 영국 Thermo Elemental Ltd의 AXIOM MC 모델로 고 분해능(high resolution) 기능을 함께 갖고 있는 형태이다. MC/ICP/MS는 1990년대 초반 처음 개발되었으나 고 분해능 기능을 함께한 형태는 이 모델이 처음이었다. 한국기초과학지원연구원에 설치된 기기는 이 모델이 제작되어 시판된 후 5번째의 장비이다. 고온의 플라즈마에서 이온화되어 에너지 필터(electrostatic analyser)에서 에너지가 정렬된 이온들은 전자기석을 통과하면서 질량/전하 비율에 의해 분리되고 이온들의 진행선과 수직으로 놓여 있는 9개의 파라데이(faraday) 검출기로 들어가게 된다. 중앙 파라데이(axial faraday) 검출기는 상하로 움직일 수 있고 그 뒤에는 전자 증폭기(electron multiplier)와 파라데이 검출기가 있어 크기가 작은 동위원소를 전 열의 파라데이 검출기와 함께 측정할 수 있다. 이 전자 증폭기는 고 분해능으로 극미량 원소를 분석할 때도 사용된다. 또한 9개의 파라데이 검출기는 분산 폭(dispersion)이 10% 정도로 ^{206}Pb 와 ^{238}U 를 동시에 측정하기는 어려워 분산 폭(dispersion) 20% 이내의 동위원소를 측정할 수 있는 파라데이 검출기 하나가 더 장착되어 있다.

시료의 주입은 용액이나 고체가 모두 가능한데 일반적인 유도 결합 플라즈마 분석기에서 사용되는 모든 시료 도입 장치가 사용 가능하다. 플라즈마를 발생시키고 진공 차단 장치를 열고 고전압(high voltage)을 가해주고 나면 신호를 읽을 수 있게 된다. 50 pg/ml의 조율 용액(tuning solution: 같은 농도의 Be, Mg, Co, In, Ce, Bi, U를 혼합한 용액)을 주입하고 분해능 500에서 전자증폭 검출기로 약 100,000 cps(counts/second; ^{115}In 혹은 ^{238}U)를 얻을 수 있도록 플라즈마 위치, 시료 이동 개스량, 집중 렌즈 전압, 이온 에너지 등을 조절한다. 다음에 Tl을 혼합한 Pb 용액(Pb 100 ng/ml, Tl 33 ng/ml)을 주입하며 파라데이 검출기를 이용하여 신호의 모양이 직사각형에 가깝도록 시료 도입 개스 및 이온 빔 모양 조절 렌즈를 조절한다. 그리고 세척 용액(5% 질산)으로 시료 도입부에 Tl이나 Pb가 남아 있지 않을 때까지 씻어준다. 이러한 기기 조율 시간이 보통 1시간 정도 걸리므로 이 후부터 동위원소 비율을 측정하면 된다.

본 연구에서 사용된 대표적인 기기 조건을 Table 1에 요약하였다. 한 시료를 측정하는데 필요한 측정 시간은 10초씩 30번 측정하므로 총 5분이 소모되며 시

Table 1. MC/ICP/MS Instrument settings and data acquisition parameters
(Model: AXIOM MC, Thermo Elemental Ltd)

Plasma		Unit
Forward power	1350	W
Cool gas flow	13.0	l/min
Aux gas flow	0.85	l/min
Neb gas flow	0.90	l/min
Sample uptake rate	0.40	ml/min
Nebulizer: Meinhard		
spray chamber: Cyclonic + Impact Bead		
Plasma Screen Mode (Ni screen)		
Beam tuning		
X Lens	-2300	V
X1 deflection	-13	V
Y1 deflection	-16	V
X2 deflection	-32	V
Y2 deflection	29	V
Y3 deflection	-10	V
Acquisition parameters		
Multicollection	Detector	L3, L2, L1, Ax, H1, H2, H3
	Acquisition time	10 sec
	Cycle	1
	Acquisition No.	30
Sensitivity	²⁰⁸ Pb(NBS 981) 100 ng/ml Pb	~2V (~125Mcps)
Baseline stability (mean)		<3000 cps (3Mcps)
Collector efficiency		1.00000

료 주입 속도가 분 당 0.4 ml이므로 필요한 시료 부피는 총 2 ml이다. 만일 주입 속도가 분 당 0.05 ml인 미세 동심원형 분무기(micro-concentric nebulizer)를 사용하면 시료의 부피를 0.3 ml 이하로 줄일 수 있다. 중앙 파라데이 검출기에 ²⁰⁵Tl의 신호를 받고 L3, L2, L1, H1, H2, H3에 각각 202, 203, 204, 206, 207, 208의 신호를 동시에 받게 된다. 기기의 감도는 보통 Pb 농도 100 ng/ml에서 ²⁰⁸Pb가 2 V(2×10⁻¹⁰ A, ~125 Mcps)를 보여준다. 각 검출기의 기저값(baseline)은 3 Mcps이고 변화 폭은 보통 3000 cps 이하로 신호가 125 Mcps 일 때 기저값의 변화가 총 신호의 약 20 ppm 정도 된다.

시약 및 표준물질

Pb 동위원소 비율 측정 조건에 관한 조사를 위해 NBS 981 Pb 용액, AccuTrace™ Pb 및 SPEX™ Tl 1000 µg/ml 용액이 사용되었다. 또한 질량분석기의 함량비 감도(abundance sensitivity)에 의한 영향을 평가하

기 위하여 ²⁰⁶Pb가 농축된 NBS 983 Pb 용액이 사용되었다. 질량 분별 효과를 보정하기 위해 사용되는 Tl과 Pb의 적절한 혼합 비율에 관하여 알아보기 위하여 AccuTrace™ Pb와 SPEX™ Tl 용액을 ²⁰⁵Tl/²⁰⁴Pb의 비율이 0.6에서 60까지의 범위가 되게끔 10개의 용액을 혼합하였다. 또한 NBS 983 용액과 SPEX™ Tl 용액을 혼합하여 ²⁰⁵Tl/²⁰⁴Pb 비율이 158에서 1239가 되도록 혼합하였다. 이들 각 용액을 각각 세 번씩 Pb 동위원소 비율에 대하여 측정하여 적절한 Tl 혼합 비율을 살펴 보았다. 적절한 Pb와 Tl 비율을 정한 뒤 Pb 농도에 따른 동위원소 비율 및 오차의 변화를 살펴보기 위하여 NBS 981 용액을 10 ng/ml(20 ng)에서 200 ng/ml(400 ng)까지 6개 용액을 제조하고 마찬가지로 각 용액을 세 번씩 측정하였다. 시료 용액 중 주성분 원소들에 의한 기질 효과를 살펴보기 위하여 SPEX™ 1000 µg/ml 표준용액 Al, Fe, K, Ba을 5:2:1:1로 혼합하고 이들 원소들의 총 농도가 측정 시료에서 22 µg/ml에서 183 µg/ml까지 되게끔 7개의 용액을 만들고 여기에

AccuTrace™ Pb 및 SPEX™ Tl 용액을 첨가하여 Pb 동위원소 비율을 측정하였다.

Pb 동위원소 측정에서의 정확도 및 재현성은 Pb 981 100 ng/ml 용액(Tl 33 ng/ml)을 2001년 3월부터 8월까지 시료 측정 시 시료 5개 당 하나씩 측정하여 얻은 총 42개의 자료를 이용하여 평가하였다.

TIMS 측정 방법

시료 약 100 mg 정도를 테플론 바이알에 넣고 실험실에서 정제된 혼합산(불산 : 과염소산 = 10 : 1) 3 ml 정도를 가하여 바이알의 뚜껑을 닫은 채 약 150°C의 가열판 위에서 밤새 가열하였다. 이후 바이알의 뚜껑을 열어 용액을 휘발시키고 매질을 1 N HBr로 바꾼 다음 1 N HBr, 6 N HCl을 사용하는 음이온교환칼럼화학(AG1X-8, chloride form, 100-200#)에 의해 Pb를 분리하였다. 분리한 Pb 용액은 휘발시킨 다음 실리카겔과 인산을 사용하여 Re 필라멘트에 올렸다. Pb 동위원소 비는 한국기초과학지원연구원의 TIMS(VG54-30 모델)로 분석하였다(static mode, N = 40, 5s integration). 기기 측정 자료는 표준물질(NBS981)의 분석치를 이용하여 질량 분별 효과(mass fractionation effect)를 외부적으로 보정한 후 보고하는데 1 amu(atomic mass unit) 당 질량 분별 정도는 약 0.1%였다. 실험 전 과정의 Pb 바닥값(blank)은 약 0.5 ng이었다.

질량 분별 및 Hg 보정

ICP-MS에서의 질량 분별(mass fractionation)은 TIMS에서와 달리 이온화 과정보다는 주로 플라즈마와 질량 분석기 사이의 중간 과정에서 발생하는 공간 전하(space charge)에 의해 발생한다(Walder, 1997). 이 부분은 대기압의 시료 도입부와 고진공(10^{-8} mbar)의 질량분석기를 연결해주는 역할을 하는 곳으로 발생한 공간 전하로 인하여 같은 에너지를 갖는 이온 구름에 의해 에너지가 다른 이온들에 영향을 주게 된다. 이 때의 영향은 완전히 질량수에 따라 변화하므로 질량 분별이 원소의 성질과는 무관하게 일어난다. 이 성질을 이용하여 Pb 동위원소 비율 측정에 함께 측정한 Tl 동위원소 비율을 이용하여 질량 분별을 보정할 수 있었다(Longerich *et al.*, 1987). MC/ICP/MS에서도 측정한 Pb 동위원소 비율의 질량 분별 보정은 Tl의 동위원소 비율 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 을 함께 측정하여 이루어진다. 그리고 질량 분별 보정식은 선형 법칙보다는 지수 법칙이 잘 맞는 것으로 알려져 있다(Taylor *et al.*, 1995; White *et al.*, 2000). 아래 식은 지수 법칙에 의한 질량 분별 보정식을 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 에 적용한 예이다.

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_T = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m \left[\frac{\text{Mass}_{^{208}\text{Pb}}}{\text{Mass}_{^{206}\text{Pb}}}\right]^f$$

여기서 아래첨자 m은 측정치이고 T는 실제값(true)을 나타내며 f는 질량 분별 인자(mass fractionation factor)이다. 즉, f_{Pb} 와 f_{Tl} 이 같다는 가정을 하고 측정한 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 과 이 비율의 실제값(Dunstan *et al.*, 1980) 2.3871 ± 10 을 이용하여 Pb 동위원소 비율의 질량 분별을 보정한다. 그런데 Tl 실제값의 오차가 너무 커서 평균값으로는 NBS 981의 Pb 동위원소 비율의 기준값(Todt *et al.*, 1996)을 얻지 못한 경우들이 있었다. 이 경우 NBS 981의 Pb 동위원소 비율이 Todt *et al.* (1996) 값에 접근하도록 Tl의 동위원소 비율값을 2.3875 (Belshaw *et al.*, 1998), 2.38808 (Rehkemper and Halliday, 1998), 2.3887 (Rehkemper and Halliday, 1999) 혹은 2.3865~2.3874 (Rehkemper and Mezger, 2000) 사이로 변화시켜 시료에 적용하였다. 그러나 Hirata (1996) 및 Marechal *et al.* (1999)은 서로 다른 원소 사이의 질량 분별 인자는 서로 다름을 증명하였고 White *et al.* (2000)은 Pb와 Tl의 질량 분별 인자가 서로 다르지만 그 비율은 일정하므로 $\ln(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) - \ln(^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl})$ 의 관계식으로부터 다음과 같은 경험식을 얻어냈다.

$$f_{\text{Pb}} = f_{\text{Tl}} \frac{\ln(M_{205}/M_{203})}{\ln(M_{208}/M_{206})} \text{slope}$$

즉, 두 원소의 질량 분별 인자 사이에는 위 두 변량 사이의 기울기만 관계하므로 얻어진 자료에서 회귀 분석에 의해 Tl의 질량 분별 인자로부터 Pb의 질량 분별 인자를 구할 수 있게 된다.

ICP-MS의 중요한 간섭 작용 중 하나가 동일 질량 간섭(isobaric interference)인데 Pb의 동위원소 중 질량 수 204에 ^{204}Hg 가 겹쳐 나타나는 것이다. Pb를 시료에서 분리하더라도 약간의 Hg가 나타나는데 이는 Ar 개스 속에 Hg가 개스 상으로 존재하기 때문이다. 같은 질량 수의 Pb와 Hg는 스펙트럼에서 분리되지 못하므로 다른 질량 수를 이용한 수식에 의해 계산 상으로 보정이 가능하다. 즉, Hg 동위원소에는 196(0.14%), 198(10%), 199(16.8%), 200(23.1%), 201(13.2%), 202(29.8%), 204(6.85%) 등이 있는데 Pb 동위원소 측정 시 질량 수 202의 Hg 신호를 동시에 측정하고 204의 총 신호에서 $0.2293 \times ^{202}\text{Hg}$ 를 감하여 ^{204}Pb 의 신호를 계산해 낸다. 그러나 ^{202}Hg 의 신호는 보통 매우 작아 수 백 내지 천 cps 정도 되고, 기저값의 변화가 약 3000 cps 정도 되므로 각 검출기에서 기저값을 감한 신호가 경

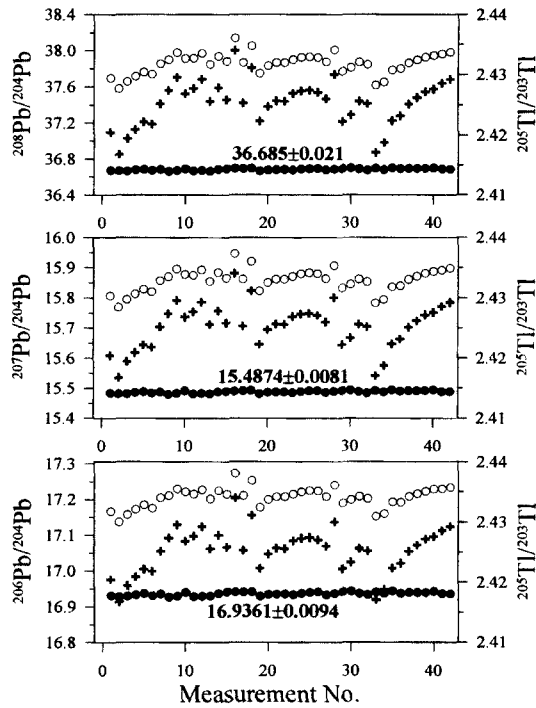


Fig. 1. Daily variation of measured Pb (open circles) and Tl isotope ratios (plus symbol) of Tl spiked NBS 981 solution (Pb 100 ng/ml and Tl 33 ng/ml), and corrected Pb isotope ratios (solid circles) using exponential law and $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3871$. Mean and error values (2sd) are calculated for all the data ($n=42$). Measurement was intermittently conducted from March 2001 to August 2001.

우에 따라서 음의 값이 나올 경우도 있어 이 경우는 Hg 보정을 하지 않았다.

실제 시료

본 연구에서는 MC/ICP/MS로 얻은 값과 TIMS로 얻은 값을 비교하였는데 세 가지의 경우를 이용하였다. 즉, 암석 시료와 같이 시료 중 Pb 농도가 30 µg/g 이하인 경우 Pb를 화학적으로 분리하여 두 장비로 측정 한 경우, 청동기 문화재 시료와 같이 Pb 농도가 100 µg/g 이상의 경우 MC/ICP/MS는 산 분해 후 회석하여 그대로 측정하고 TIMS는 Pb 분리 시료로 측정 한 경우 마지막으로 퇴적물과 같이 Pb의 농도가 20 µg/g 이하의 경우에도 MC/ICP/MS로 Pb 분리 없이 측정 한 경우를 예로 들었다. 위 모든 시료의 Pb 동위원소를 TIMS로 측정하는 방법은 앞 단락에서 설명하였다.

Pb를 분리하는 암석 시료의 경우 TIMS 분석에서와 마찬가지로 산 분해 후 1 N HBr로 용출하여 음이온

교환수지에서 Pb를 분리 및 농축하였으며 이를 건조 시킨 후 적절한 Pb 농도로 회석하여 측정하였다. 청동기 시료의 경우 왕수(HNO₃:HCl=1:3)로 산 분해한 후 건조시키고 1% 질산 용액으로 회석하여 Tl을 첨가 후 측정하였다. 퇴적물 시료의 경우 2단계의 혼합산법을 사용하였는데 처음에 1차 혼합산(HNO₃:HClO₄=3:1)을 넣고 산 분해하고 건조시킨 후 2차 혼합산(HF:HClO₄=3:1)으로 다시 산 분해하여 유기물과 규산염을 순차적으로 용해시켰다. 이를 건조 후 1% 질산 용액으로 회석하여 Tl 첨가 후 Pb 동위원소를 측정하였다.

결과 및 토의

NBS Pb981 측정 결과

2001년 3월부터 8월까지 6개월 동안 NBS 981 (Pb 100 ng/ml+Tl 33 ng/ml) 용액을 42번 분석한 결과를 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 및 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 비율 측정치와 Tl을 이용하여 질량 분별 효과를 보정한 Pb 동위원소 자료를 Fig. 1에 순서대로 도시하였다. 각 측정치의 측정 오차는 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 비율은 평균 616~667 ppm(2sd) 범위이고 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 비율은 약 300 ppm(2sd) 그리고 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 비율은 평균 180 ppm(2sd) 및 150 ppm(2sd)이었다. 동위원소 비율 중 오차의 크기는 각 동위원소의 함량비 차이가 클수록 비례하여 커짐을 알 수 있다. 계수 통계에 의한 각 동위원소(Pb 100 ng/ml, ^{208}Pb 의 신호 125 Mcps 기준) 비율의 오차는 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 가 561~569 ppm 그리고 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 비율은 각각 159 ppm 및 191 ppm으로 ^{206}Pb 를 분모로 한 비율은 실측치와 유사하나 ^{204}Pb 가 포함된 비율들은 실측치가 약 50~100 ppm 큰 것을 알 수 있다.

NBS 981 Pb 동위원소의 실제 값과 MC/ICP/MS에 의한 측정값에는 상당한 차이가 있었는데 예를 들어 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 의 실제 값은 16.9356(Todt *et al.*, 1996)인데 측정값은 17.13~17.28에 이른다. 이는 질량 분석기 내에서 일어나는 질량 분별 때문인데 측정 시기에 따라 달라짐을 알 수 있다. 그런데 Pb 동위원소 비율의 측정치가 변화를 보인 만큼 함께 측정 한 Tl 동위원소 비율도 변화가 유사하게 나타남을 알 수 있다. 이는 MC/ICP/MS의 질량 분별이 원소와는 무관하고 오로지 질량수에 의해 일어남을 의미한다. Pb 동위원소 측정 시 첨가한 Tl의 동위원소 비율을 2.3871(± 10)(Dunstan *et al.*, 1980)이라고 하면 이 것의 측정치가 2.417~2.424의 범위를 보이므로 0.6%/amu~1.1%/amu(평균 0.8%/amu)의 질량 분별을 보였다. 이는 MC/ICP/MS의 다른 기

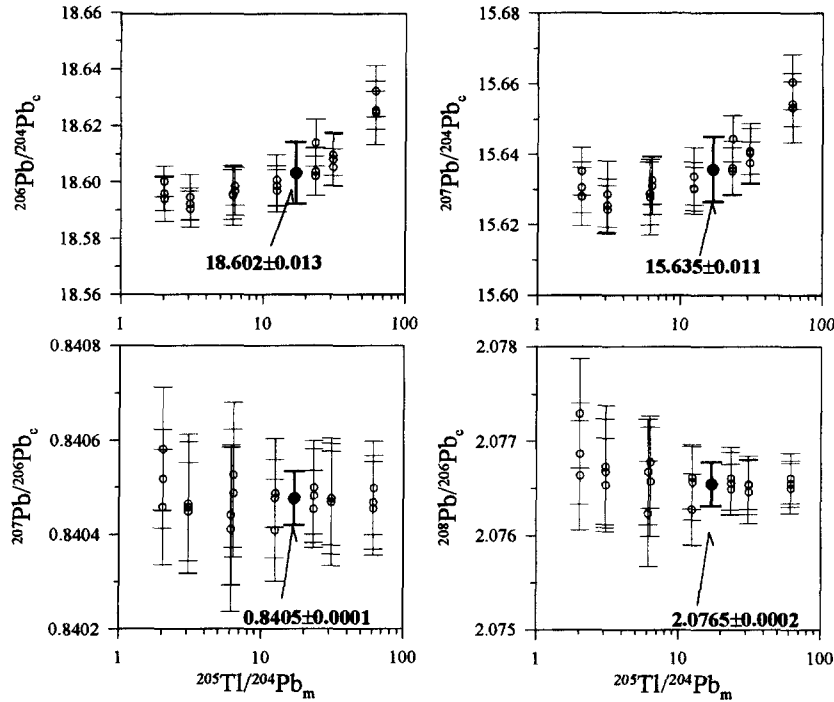


Fig. 2. Variation of Pb isotope ratios with different Pb/Tl ratios. AccuTrace Pb solutions of 200 ng/ml were mixed with variable amount of Tl from 10 ng/ml to 100 ng/ml. With fixed concentration of Tl (10 ng/ml), 200 ng/ml and 300 ng/ml Pb solutions were also measured for Pb isotope ratios. All the ratios were depicted with measured $^{205}\text{Tl}/^{204}\text{Pb}_m$ ratio.

종들에서의 질량 분별과 유사한 수준이다.

Tl 동위원소 비율 값을 Dunstan *et al.*(1980)의 값 2.3871로 하고 지수 법칙에 의해 Pb 동위원소 측정치를 보정하면 Fig. 1에서처럼 비교적 일정한 값을 얻게 된다. 42번 측정된 값을 평균하여 오차를 구하면 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 비율은 520~580 ppm(2sd) 범위이고 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 비율은 139 ppm 및 116 ppm(2sd)으로 측정치의 오차와 비교하여 약간 작은 값을 보인다. 즉, 질량 분별을 보정한 절대값의 변화보다는 매 번 측정시의 측정 오차가 더 큼을 의미한다. 이는 내부적으로 질량 분별 효과를 보정하였기 때문이다(Halliday *et al.*, 1998).

Pb/Tl 비율

Pb 동위원소를 측정하기 위하여 혼합하는 Tl의 양에 대한 고려가 필요하다. 왜냐하면 Tl이 너무 작으면 동위원소 비율 측정 오차가 너무 크게되어 질량 분별 보정한 Pb 동위원소에 영향을 주게되고 Tl이 너무 많으면 Tl 용액 내의 Pb 불순물이 문제가 될 것이다. Fig. 2는 AccuTrace™ Pb 표준용액을 200 ng/ml로 고정하고

Tl이 1, 2, 5, 10, 20, 40, 50 및 100 ng/ml 되게끔한 용액과 Tl을 10 ng/ml로 고정하고 같은 Pb를 100 ng/ml, 200 ng/ml, 300 ng/ml로 만든 용액에서 Pb 동위원소 비율을 측정된 결과이다. 이 중 Tl 1 ng/ml, 2 ng/ml, 5 ng/ml인 용액의 Pb 동위원소는 측정 오차가 0.05% (2sd; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 기준) 이상이므로 그림에서 제외하고 각 동위원소 비율을 두 원소의 농도대신 측정시의 $^{205}\text{Tl}/^{204}\text{Pb}$ 비율과 비교하였다.

두 원소의 비율에 따라 Pb 동위원소들은 뚜렷한 변화를 보이는데 가장 특징적인 것은 $^{205}\text{Tl}/^{204}\text{Pb}$ 비율 10 이상에서 ^{204}Pb 를 분모로 한 비율들은 증가하고 ^{206}Pb 를 분모로 한 비율들은 오차 범위 내에서 일정한 값을 보여준다는 점이다. $^{205}\text{Tl}/^{204}\text{Pb}$ 비율 6(농도 비율 0.1)에서 18.59인 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 비율이 $^{205}\text{Tl}/^{204}\text{Pb}$ 비율 60(농도 비율 1)에서 18.63으로 약 0.2% 변화한 값을 보여준다. 이러한 원인은 질량 분석기의 피크 꼬리늘어짐(peak tailing)에서 찾아 볼 수 있다 (Rehkemper and Mezger, 2000). 즉, 본 연구에서 사용된 질량분석기의 함량비 감도(abundance sensitivity)는 약 10 ppm 정도로 ^{204}Pb 신호에 ^{205}Tl 신호가 영향을 주게 된다. ^{204}Pb 의 기저값

Table 2. Comparison of Pb isotope ratios between on-peak and off-peak measurement of baseline using thallium spiked NBS 983 solution.

	²⁰⁵ Tl/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
On-peak ¹	158	2758(11) ⁴	196(1)	37.6(2)
	238	2760(18)	197(1)	37.6(2)
	486	2800(25)	199(2)	38.1(3)
	803	2784(22)	198(2)	37.9(3)
	1239	2834(18)	202(1)	38.6(2)
Off-peak ²	1202	2681(19)	191(1)	36.7(2)
Certified ³		2695(145)	192(10)	36.7(20)

1: baseline reading mass of ²⁰⁴Pb- 203.5 and 204.5

2: baseline reading mass of ²⁰⁴Pb- 198.5 and 204.5

3: Catanzaro et al., 1968

4: parenthesis mean 2sd error

(baseline)을 구하기 위해 204.5와 203.5에서 측정하고 이 두 값의 평균값을 계산하여 ²⁰⁴Pb의 기저값으로 한다. ²⁰⁵Tl 신호의 10 ppm 크기가 ²⁰⁴Pb 신호의 0.05% 이상을 차지하기 위해서는 ²⁰⁵Tl/²⁰⁴Pb의 비율이 50 이상이어야 된다. 그러나 204.5에서는 ²⁰⁵Tl 신호의 30 ppm 정도 크기의 신호가 측정되고 203.5에는 ²⁰³Tl 신호의 30 ppm 정도가 되어 203.5와 204.5를 연결하는 선의 중간점의 신호 크기를 기저값으로 하게되면 실제 ²⁰⁴Pb에 있는 피크 꼬리늘어짐에 의한 값보다 큰 값을 보정해주게 된다. 따라서 ²⁰⁴Pb의 측정된 신호가 작게 평가되어 ²⁰⁴Pb를 분모로 한 비율들은 실제보다 크게 된다. 이를 좀 더 확인하기 위하여 NBS 983(radiogenic Pb) 용액에 Tl을 ²⁰⁵Tl/²⁰⁴Pb가 158~1239가 되게끔 혼합하고 기저값을 203.5와 204.5에서 측정하여 보정한 경우(Table 2의 on-peak)와 주변에 신호가 거의 없는 198.5와 204.5에서 측정하여 보정한 경우(Table 2의 off-peak)를 비교하여 보았다. 전자의 경우 Tl비율이 증가하면서 ²⁰⁴Pb를 분모로 하는 Pb 동위원소 비율도 증가하고 보증 값보다 커짐을 알 수 있다. 후자의 경우 ²⁰⁵Tl/²⁰⁴Pb 비율이 1202인 경우에도 ²⁰⁴Pb를 분모로 하는 비율들은 보증 값에 가까운 값을 보여준다. 따라서 혼합하는 Tl 비율이 커지면서 ²⁰⁴Pb를 분모로 하는 비율들이 증가하는 것은 ²⁰⁵Tl의 피크 꼬리늘어짐을 제대로 보정해주지 못하였기 때문이다.

²⁰⁵Tl/²⁰⁴Pb의 비율이 10보다 작은 경우 값이 작아질 수록 ²⁰⁴Pb를 분모로 하는 동위원소 비율이나 ²⁰⁶Pb를 분모로 하는 비율 모두 측정 오차 범위이지만 약간의 증가를 보인다. Rehkemper and Mezger(2000)은 Pb가 Tl보다 12배 이상 많은 용액에서 IsoProbe 모델 MC/

ICP/MS의 경우 Pb/Tl 비율이 증가함에 따라 모든 Pb 동위원소 비율이 함께 증가하는 경향이 뚜렷하였으나 Nu Instrument의 경우 측정 오차 범위 내의 변화만 보임을 보고하였으며 이 것의 원인을 기질 효과에 의한 질량 분별 인자의 변화로 해석하였다. AXIOM MC의 경우도 약간의 경향성이 있기는 하지만 전체 변화 폭이 Pb/Tl 비율 10과 비교할 때 100-200 ppm 정도로 측정 오차 범위라고 할 수 있다.

Pb 농도 효과

Pb/Tl 비율을 3:1로 고정시키고 Pb 농도 20 ng/ml에서 200 ng/ml까지 변화시켜 Pb 동위원소 비율을 측정 한 결과를 Fig. 3에 요약하였다. 측정 오차는 2sd로 표시하였고 Pb 농도 80 ng/ml, 100 ng/ml, 200 ng/ml의 결과를 평균한 값과 오차(2sd)를 함께 표시하였다. 농도가 증가하면서 측정 오차가 감소하는 것이 모든 동위원소 비율에서 공통으로 나타난다. 그러나 평균값은 ²⁰⁴Pb를 분모로 하는 경우는 농도 증가에 따라 비율도 약간 증가하는 경향을, ²⁰⁶Pb를 분모로 하는 경우는 20 ng/ml에서 200 ng/ml까지 거의 유사한 값을 보여준다. 낮은 농도의 Pb 시료에서 ²⁰⁴Pb를 분모로 하는 비율이 작은 이유는 아마도 기기의 시료 도입 장치에 남아있던 Pb의 기여도가 상대적으로 크고 함량비가 가장 작은 ²⁰⁴Pb가 과도하게 측정되었기 때문이라고 생각된다. 따라서 ²⁰⁴Pb를 분모로 하는 Pb 동위원소 비율은 100 ng/ml 이상에서 측정 오차 0.05%(2sd) 이내로 측정 가능하고 오차가 크더라도 60 ng/ml 정도 되면 평균값에서 높은 농도와 같은 측정치를 얻을 수 있게된다. ²⁰⁶Pb를 분모로 하는 동위원소 비율도 100 ng/ml 이상

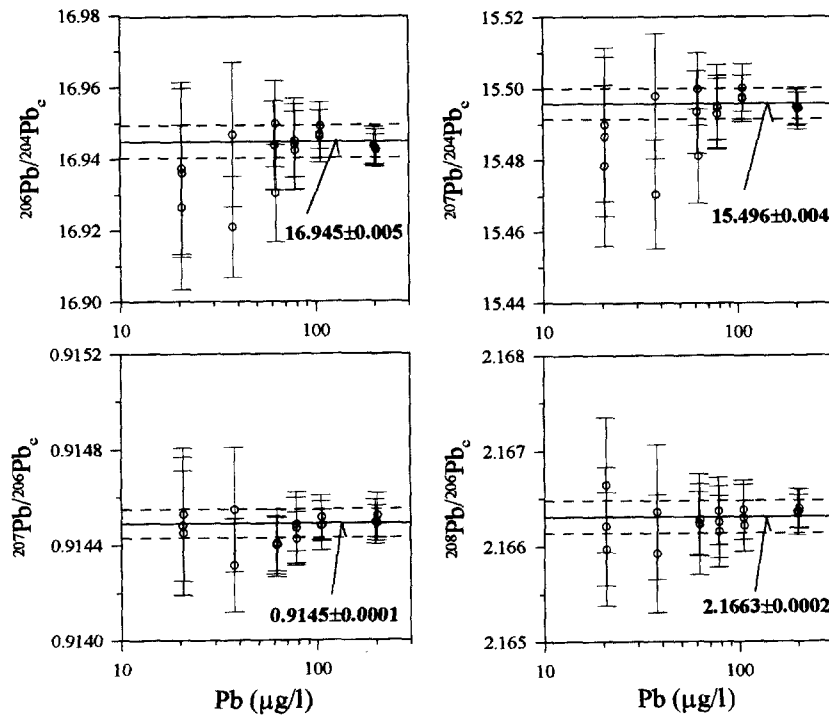


Fig. 3. Effects of Pb concentration in the measurement of Pb isotope ratios. Three mean and error values (2sd) at each concentration are shown. NBS 981 solution mixed with Tl ($Pb/Tl=3$) is serially diluted from 200 ng/ml to 20 ng/ml.

의 농도에서는 0.01%(2sd) 이내의 오차로 측정 가능하며 낮은 농도에서도 측정 오차는 커지지만 평균값은 높은 농도와 유사한 값을 얻을 수 있었다.

기질 원소에 의한 영향

시료 중에 함께 있는 기질 원소들에 의해 Pb 동위원소 비율이 어느 정도 영향받는지 평가하기 위하여 SPEX 표준용액 Al, K, Fe, Ba 1000 $\mu\text{g/ml}$ 를 희석하여 5:2:1:1의 비율로 혼합하였다. 이 용액을 총 금속 농도가 22 $\mu\text{g/ml}$ 에서 183 $\mu\text{g/ml}$ 까지 희석하고 AccuTrace™ Pb를 123-185 ng/ml가 되게끔 첨가하였다. Tl도 Pb 농도의 1/3이 되게끔 혼합하고 Pb 동위원소 비율을 측정하였다. 그런데 기질 원소 총 농도 900 $\mu\text{g/ml}$ 에는 Pb가 불순물로 30.7 ng/ml(동위원소 희석법으로 측정)가 있기 때문에 측정된 Pb 동위원소 비율에서 기질 용액에 불순물로 포함된 Pb의 동위원소 비율을 계산상으로 보정하였다. 즉, 혼합 비율과 불순물 Pb 농도를 이용하여 각 시료에 포함된 불순물 Pb 농도를 계산하고 측정된 Pb 동위원소 비율은 기질 원소가 없을 때 AccuTrace™ Pb의 동위원소 비율과 불순물 Pb의 동

위원소 비율 간의 이성분 혼합물(two end-members mixing)이라고 가정하여 측정된 동위원소 비율로부터 불순물의 Pb 동위원소 비율을 계산하였다. 7 시료에서 계산한 값을 평균한 다음 이를 각 시료에 적용하여 각 시료에서 불순물에 의한 동위원소 부분을 제거한 Pb 동위원소 비율을 계산하였다(Table 3).

불순물 Pb 보정에 따른 측정 오차의 증가로 ^{204}Pb 를 분모로 하는 Pb 동위원소 비율들에 대해서는 기질 효과를 판별하기 어렵지만 ^{206}Pb 를 분모로 하는 Pb 동위원소 비율은 오차 범위 내에서 기질 원소가 없을 때와 거의 유사함을 보인다. 이는 기질 원소들에 의한 Pb와 Tl의 질량 분별에 대한 영향이 거의 같음을 의미한다.

정확도 및 최적 조건

이 연구에서 얻어진 NBS 981 Pb의 동위원소 비율 자료를 기존에 발표된 TIMS(Todt *et al.*, 1996; Thirwall, 2000) 및 MC/ICP/MS(Hirata, 1996; Belshaw *et al.*, 1998; Rehkemper and Halliday, 1998; White *et al.*, 2000; Rehkemper and Mezger, 2000)자료와 비교하였다(Table 4). MC/ICP/MS의 경우 각 연구에 사용된

Table 3. Matrix effect of Pb isotope ratios during MC ICP/MS measurement

Matrix ¹ (mg/l)	Pb _s ² (μg/l)	Pb ₀ ³ (μg/l)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb		²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	
			Mean	error ⁴	Mean	error	Mean	error	Mean	error	Mean	error
Original	0	100	18.602	0.013	15.635	0.011	38.631	0.026	0.8405	0.0001	2.0765	0.0002
M-1	22	123.3	18.658	0.151	15.685	0.137	38.755	0.330	0.8407	0.0009	2.0770	0.0026
M-2	45	123.5	18.524	0.127	15.574	0.105	38.463	0.252	0.8407	0.0007	2.0763	0.0025
M-3	87	150.6	18.592	0.063	15.628	0.055	38.616	0.128	0.8405	0.0005	2.0767	0.0016
M-4	90	124.0	18.585	0.117	15.622	0.094	38.605	0.234	0.8408	0.0006	2.0775	0.0021
M-5	91	184.8	18.602	0.064	15.635	0.055	38.631	0.133	0.8405	0.0004	2.0765	0.0013
M-6	124	123.5	18.542	0.084	15.591	0.076	38.558	0.178	0.8407	0.0006	2.0791	0.0020
M-7	183	122.8	18.642	0.076	15.676	0.064	38.751	0.160	0.8408	0.0007	2.0789	0.0020
Mean			18.592		15.630		38.626		0.8407		2.0774	
2 _{sd} ⁴			0.095		0.080		0.202		0.0002		0.0022	
Original/ measured			1.001		1.000		1.000		1.000		1.000	

1: matrix (Al : K : Fe : Ba = 5 : 2 : 1 : 1)

2: Pb₀ : Pb standard solution (AccuTrace)

3: Pb_s : Pb concentration in mixed solutions calculated by Pb concentration in concentrated matrix solution and mixing ratios.

4: 2 standard deviation

Table 4. Data for Pb isotope ratios of NBS 981 measured by TIMS and MC ICP/MS; analytical errors (2sd) are given in parenthesis and refer to the least significant digits. Mass bias corrected Pb isotope ratios using various Tl isotope ratio values and Pb fractionation factor are also listed.

	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Instruments
TIMS						
Todt <i>et al.</i> (1996) ¹	16.9356 (23)	15.4891 (30)	36.7006 (112)	0.914585 (132)	2.16701 (43)	
Thirlwall (2000) ²	16.9409 (22)	15.4956 (26)	36.7228 (80)	0.914690 (70)	2.16770 (21)	
MC ICP-MS						
Hirata (1996) ³	16.9311 (90)	15.4856	36.6800 (210)	0.914623 (37)	2.16636 (82)	Plasma54
Belshaw <i>et al.</i> (1998) ⁴	16.9320 (70)	15.487	36.683	0.914630 (60)	2.16650 (20)	Nu Plasma
Rehkamper and Halliday (1998) ⁵	16.9364 (55)	15.4912 (51)	36.6969 (128)	0.914685 (49)	2.16677 (14)	Plasma54
White <i>et al.</i> (2000) ⁶	16.9467 (76)	15.4899 (39)	36.6825 (78)	0.91404	2.16460 (80)	Plasma54
Rehkamper and Mezger (2000) ⁷	16.9366 (29)	15.4900 (17)	36.7000 (23)	0.914590 (130)	2.16691 (29)	IsoProbe
This study	16.9361 (94)	15.4874 (81)	36.6845 (211)	0.914469 (81)	2.16606 (30)	Axiom MC
f_{Tl} , $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3871$	16.9361	15.4874	36.6845	0.914469	2.16606	
f_{Tl} , $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3875$	16.9389	15.4913	36.6967	0.914545	2.16641	
f_{Tl} , $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.38808$	16.9430	15.4969	36.7143	0.914655	2.16693	
f_{Tl} , $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3887$	16.9474	15.5029	36.7332	0.914772	2.16749	
f_{Pb} , $^{206}\text{Pb}/^{203}\text{Tl}=2.3871$	16.9307 (88)	15.4801 (73)	36.6614 (189)	0.914325 (69)	2.16538 (31)	
f_{Pb} , $^{206}\text{Pb}/^{203}\text{Tl}=2.3875$	16.9336	15.4840	36.6738	0.914402	2.16574	
f_{Pb} , $^{206}\text{Pb}/^{203}\text{Tl}=2.38808$	16.9378	15.4897	36.6918	0.914514	2.16627	
f_{Pb} , $^{206}\text{Pb}/^{203}\text{Tl}=2.3887$	16.9422	15.4958	36.7110	0.914634	2.16684	

1: ^{206}Pb - ^{205}Pb double spike; 2: ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike; 3: Modified power law normalization relative to $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3871$.
 4: Exponential law normalization relative to $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3875$; 5: Exponential law normalization relative to $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.38808$.
 6: Empirical external normalization (EPb) relative to $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3871$; 7: Exponential law normalization relative to $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.3865\sim 2.3874$.

기종도 함께 기입하였고 모든 동위원소 비율 자료의 오차는 95% 신뢰 구간(2sd)으로 환산하여 정리하였다. MC/ICP/MS에 의한 Pb 동위원소 자료는 모두 TI 을 사용하여 질량 분별을 보정한 것으로 NBS 981을 Todt *et al.*(1996)의 값에 가장 근접하게 하는 TI 동위원소 값을 이용하는 방법을 채택하였다. 주로 사용된 TI 동위원소 비율은 NBS 997(TI 표준물질)의 보증값인 2.3871(Hirata, 1996)이거나 2.3875(Belshaw *et al.*, 1998), 2.38808(Rehkamper and Halliday, 1998), 2.3887(Rehkamper and Halliday, 1999) 등이었으며 분석 시마다 값을 변화시킨 경우(Rehkamper and Mezger, 2000; 2.386~2.3874)도 있었다. 한편으로는 TI의 질량 분별 인자에서 Pb의 질량 분별 인자를 $\ln(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) - \ln(^{205}\text{Ti}/^{203}\text{Ti})$ 의 일차 회귀직선에서 얻은 기울기 값에서 계산해 내기도 하였다(White *et al.*, 2000). Table 4에는 TI의 동위원소 비율을 4가지로 하였을 때의 각각의 동위원소 비율 그리고 TI의 질량 분별 인자로부터 계산한 Pb의 질량 분별 인자들을 다시 TI 동위원소 비율 4가지에 대해 계산한 결과를 포함시켰다.

본 연구에서 측정된 NBS 981 용액의 Pb 동위원소 자료의 재현성은 MC/ICP/MS의 다른 기종과 유사한 수준으로 생각할 수 있다. 발표된 자료 중 IsoProbe 모델 MC/ICP/MS 자료인 Rehkamper and Mezger (2000)의 결과가 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 를 제외한 모든 동위원소 비율에서 가장 양호한 결과를 보여주는데 이는 분석 시마다 TI의 동위원소 비율을 변화시켜 Todt *et al.* (1996)의 Pb 동위원소 비율에 근접시킨 결과이다. 본 연구에서 3월부터 8월까지 총 42번 측정된 결과를 평균하여 Todt *et al.*(1996)의 값과 비교하면 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 비율에 대하여 각각 27 ppm, -108 ppm, -429 ppm, -127 ppm, -440 ppm의 차이를 보인다. 이 때 사용한 TI 동위원소 비율은 2.3871(Dunstan *et al.*, 1980)이고 Pb/TI의 비율은 3:1이었다.

앞에서 살펴보았듯이 MC/ICP/MS에 의한 Pb 동위원소 측정 결과는 ^{204}Pb 를 분모로 하는 동위원소 비율과 ^{206}Pb 를 분모로 하는 동위원소 비율이 각각 다르게 변화한다. 즉, 전자는 Pb와 TI 비율, Pb 농도에 따라 변화하는데 주로 ^{204}Pb 신호의 크기가 그 변화를 좌우하고 후자는 이 들 변수에 따라 거의 변화가 없고 단지 질량 분별 보정이 제대로 되었느냐에 따라 변화한다. 따라서 Todt *et al.*(1996)의 NBS 981값이 참값이라면 질량 분별 효과를 보정한 동위원소 비율 중 ^{206}Pb 를 분모로 하는 값들이 가장 잘 맞는 경우와 ^{204}Pb 를 분모로 하는 동위원소 비율이 참 값과 벗어나는 비율이 유사

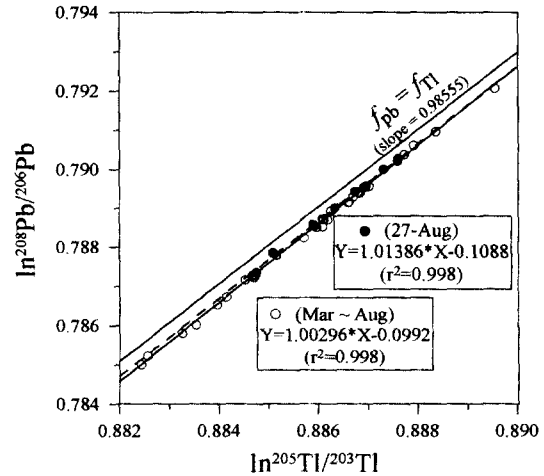


Fig. 4. Plot of $\ln(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})$ vs. $\ln(^{205}\text{Ti}/^{203}\text{Ti})$ for NBS 981 solution spiked with TI. Data from March to August (open circle) and data for 27 August (solid circle) both show strong linear correlations, suggesting exponential law fractionation. However, the regression slopes for two sets of data differ significantly from the theoretical slope and between them.

한 경우가 이 기기에서 얻을 수 있는 가장 좋은 결과로 생각할 수 있다. Table 1에서 ^{206}Pb 를 분모로 하는 비율이 참 값에서 ± 100 ppm 내에 들고 ^{204}Pb 를 분모로 하는 동위원소 비율이 비슷한 수준으로 참 값과 차이를 보이는 경우는 TI 질량 분별 인자로 Pb를 보정하였을 때는 TI 동위원소 비율이 2.38808이고 Pb 질량 분별 인자로 하였을 때의 TI은 2.3887이 된다. 두 경우 모두 ^{204}Pb 를 분모로 하는 모든 비율이 참 값에서 약 400 ppm 차이를 보이는 경우이다. 이는 Pb/TI 비율에 따른 Pb 동위원소 비율 변화(Fig. 2)에서 두 원소의 비율이 3:1일 때와 10:1에서의 평균값의 차이가 ^{204}Pb 를 분모로 하는 동위원소 비율에서 약 400 ppm 정도이고 ^{206}Pb 를 분모로 하는 비율에서는 거의 차이가 없는 것과 일치한다(Fig. 2).

그런데, Pb 질량 분별 인자는 시간에 따라 변화할 수 있는데(White *et al.*, 2000) 이를 Fig. 4에서 살펴볼 수 있다. 질량분석기에서 측정된 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 와 $^{205}\text{Ti}/^{203}\text{Ti}$ 을 각각 로그 값으로 환산하여 그린 그림인데 전체 자료(Mar~Aug)와 27-Aug의 자료를 구분하여 보았다. 각 경우 모두 TI의 질량분별 인자와 Pb의 그것이 같은 기울기인 0.98555보다 약간 큰 기울기를 보이며 기울기 차이는 약 1% 정도 되었다. 이 1%의 차이는 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 의 경우 약 100 ppm의 차이를 유발하게 된다. 27-Aug 자료(9개)에 대해 나머지 자료와 다른 Pb

질량분별 인자를 적용하면 전체를 TI 질량 분별 인자로 보정했을 때보다 정밀도가 30-60 ppm 향상된다(Table 4). 따라서 이 상의 결과를 요약하면 Todt *et al.*(1996)의 값을 참 값으로 가정하고 TI 동위원소 비율을 2.3887로 하고 매 실험 시 TI의 질량 분별 인자로부터 Pb의 질량 분별 인자를 계산하여 질량 분별을 보정하고, Pb/TI의 농도 비율을 10으로 했을 때 가장 참 값에 접근하면서 재현성이 좋은 결과를 얻을 수 있으리라 판단된다.

그러나 만일 NBS 981 용액의 Pb 동위원소 비율이 Todt *et al.*(1996)과 다르고 Thirwall(2000)과 같다면 위의 결과들은 달라진다(Table 4). 위에서와 같은 논리로 모든 계산한 값을 Thirwall(2000)의 Pb 동위원소 비율과 비교하여 평가하면 ^{206}Pb 를 분모로 하는 비율이 ± 100 ppm 내이고 ^{204}Pb 를 분모로 하는 비율들의 값 차이가 서로 같은 경우는 없다. 따라서 NBS 981에 관한 참 값이 정해지기 전까지는 MC/ICP/MS로 측정하는 Pb 동위원소 비율 자료는 하나의 값에 기준으로 한 자료를 따를 수밖에 없다.

실제 시료

본 연구에서는 Pb 동위원소 비율이 주로 활용되는 실제 시료들에 대하여 MC/ICP/MS로 분석하였고 TIMS로 분석한 결과와 비교하였다. 그런데 TIMS의 경우는 모든 전처리가 거의 같았는데 반하여 MC/ICP/MS의 경우는 시료 종류 별 다른 전처리를 하였다. 따라서 전처리 별로 구분하여 실제 시료의 Pb 동위원소 자료를 검토하였다.

Pb 분리 시료

TIMS로 Pb 동위원소 비율을 측정할 때와 같은 과정으로 암석 시료를 전처리 한 후 분리된 Pb 용액을 분취하여 한 부분은 TIMS로 분석하고 나머지 부분은 적절히 희석한 뒤 TI을 혼합하여(Pb 농도의 1/3 이하) Pb 동위원소를 측정하였다. Fig. 5는 7개의 암석 시료에 대한 MC/ICP/MS와 TIMS 분석 결과를 도시한 것이다. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 비율에 대해 모든 시료의 측정 오차는 0.03~0.08% 2sd) 범위였고 두 방법을 비교하였을 때 크고 작음은 잘 일치하였으나(상관 계수 0.992~0.999) 두 방법간에는 체계적인 차이가 있었다. 즉, MC/ICP/MS로 분석한 자료가 TIMS 자료보다 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 는 0.0163, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 는 0.0269, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 는 0.1088 만큼 작은 값을 보였다. 이는 시료의 평균값을 기준으로 하였을 때 각각 0.08%, 0.17%, 0.28% 작은 값이고 이를 단위 질량 수 차이로 환산하

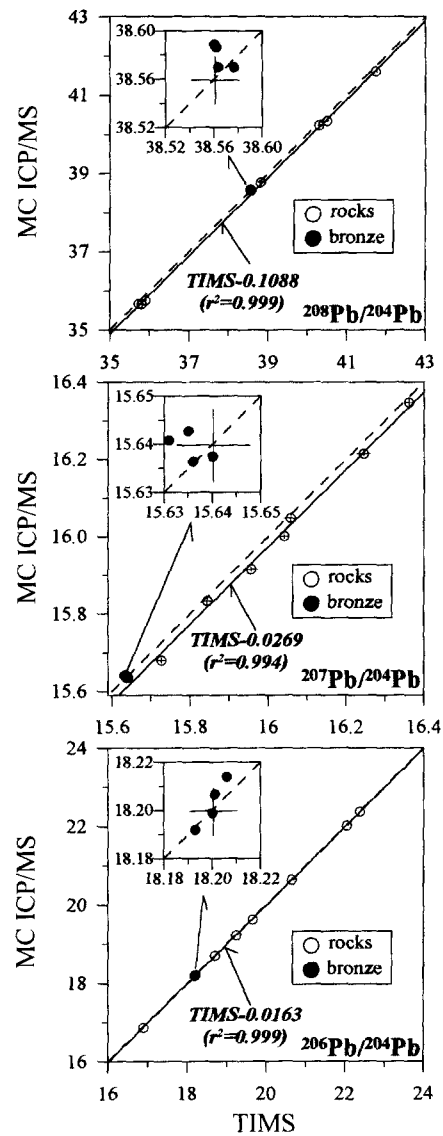


Fig. 5. Comparison of Pb isotope ratios measured by TIMS and MC/ICP/MS for chemically separated rock samples and for acid-digested bronze samples.

면 0.04~0.07%/amu의 일정한 값을 나타내므로 두 방법 중 질량 분별 보정에서 문제가 있었을 것이다. 예를 들면 이 시료들을 MC/ICP/MS로 분석 시 NBS 981용액을 4번 함께 분석하였는데 이 자료에서 $\ln(208\text{Pb}/206\text{Pb}) = 1.05773 \times \ln(205\text{Ti}/203\text{Ti}) - 0.1485$ ($r^2 = 0.998$)의 관계식을 얻을 수 있었다. 이 기울기를 이용하여 f_{Pb} 를 구하면 f_{Ti} 보다 1.073 배 더 크게 된다. 이를 이용하여 측정된 Pb 동위원소를 보정하면 Fig. 4에 도

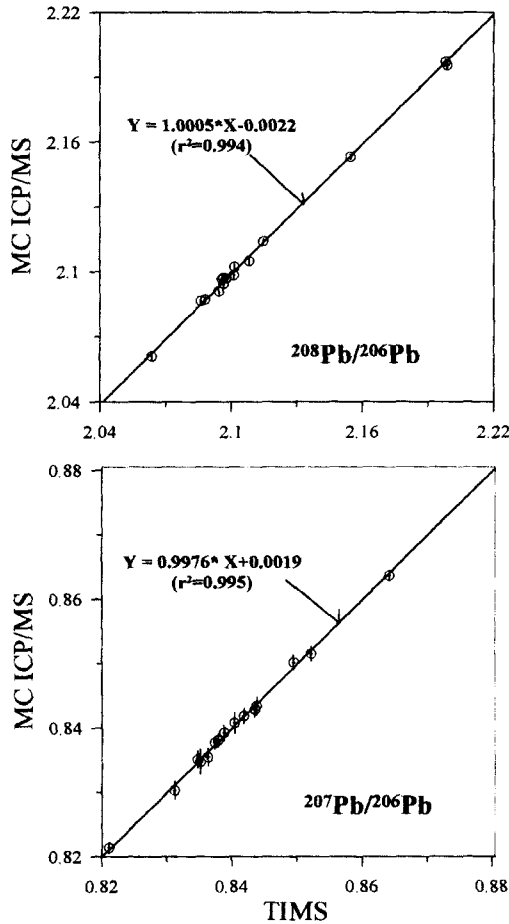


Fig. 6. Comparison of Pb isotope ratios measured by TIMS and MC/ICP/MS for acid-digested and simply diluted sediment samples.

시된 값보다 0.0085%/amu 증가하게 된다. 또한 Tl의 동위원소 비율이 사용된 2.3871이 아니라 2.3887이면 각 동위원소 비율이 0.034%/amu 증가하게 된다. 따라서 총 0.042%/amu 만큼 증가한 값을 얻을 수 있다. 그러나 NBS 981의 Pb 동위원소 비율들이 Tl 동위원소 비율 2.3871로 보정하였을 때 Todt *et al.*(1996) 값에 비하여 0.02% 크거나 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) 0.02% 작기 ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) 때문에 위 보정 방법으로는 표준 물질의 값을 제대로 획득하기 어렵다. 따라서 TIMS의 외부 질량 분별 보정에서 문제점을 찾아야 할 것이다.

비 분리 시료

청동기 시료는 Pb의 함량이 수 %에 이르는 합금 물질이므로 단순한 산 분해 후 ICP/MS에 분석할 수 있

는 총 용존 고체 0.1% 이하가 되게끔 희석하여 Pb 동위원소를 분석할 수 있다. 그 예로 Fig. 5에 4개의 청동기 시료에 대하여 MC/ICP/MS와 TIMS로 분석한 결과를 비교하였다. 4 시료가 모두 두 방법의 오차 범위 (2sd) 내의 값을 보여 두 방법의 비교가 어려웠으나 평균값에서 유사한 값을 보여준다.

퇴적물 시료는 Pb 오염에 대한 기록을 잘 보관하고 있다. 황해 표층퇴적물의 경우 퇴적물 내 Pb 농도가 20 µg/g-50 µg/g 정도로 많은 양이 포함되어 있다(Kim *et al.*, 2000). 이를 산 분해 후 총 용존 고체 0.1% 이하로 조절하면 20 ng/ml-50 ng/ml 사이의 농도이므로 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 에 대하여 0.05% 이하의 측정 오차(2sd)를 갖는 자료를 얻을 수 있다. 황해역에서 채취한 퇴적물 15개에 대하여 산 분해 후 희석하여 MC/ICP/MS로 분석한 경우와 Pb를 분리한 후 TIMS로 분석한 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 전 시료가 자료의 분산을 고려하면 기울기 1인 직선에 놓여 두 방법으로 분석한 결과가 같음을 알 수 있다. 그러나 ^{204}Pb 를 분모로 하는 동위원소 비율의 경우 일단 농도가 낮아 측정 오차가 ±0.1% 이상으로 커지고 동위원소 비율이 달라질 수 있으며(Fig. 3) 경우에 따라서 Hg가 많은 시료가 있으므로 ^{204}Pb 보정에 어려움이 있을 수 있다. 그러나 ^{206}Pb 를 분모로 하는 동위원소 비율은 TIMS의 정밀도를 보이면서 신속하게 분석이 가능하다.

결 론

MC/ICP/MS의 새로운 기기인 AXIOM MC(Thermo Elemental Ltd.)를 이용하여 Pb 동위원소를 분석할 때 고려해야 하는 Pb/Tl 비율, Pb 농도 영향 및 기질 원소 영향을 검토하고 NBS 981 용액의 Pb 동위원소를 2001년 3월부터 8월까지 42번 측정된 결과의 정밀도 및 정확도를 평가하였다. 또한 실제 시료 중 Pb를 분리한 경우, 분리하지 않고 농도가 높은 경우 및 농도가 낮은 경우에서 Pb 동위원소를 분석하여 TIMS로 분석한 값과 비교하였다.

$^{205}\text{Tl}/^{204}\text{Pb}$ 비율 10 이상에서는 질량 분석기의 함량 비 감도로 인하여 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 의 비율이 실제 값보다 크게 측정되었고 이는 기저값을 측정하는 위치를 변경함으로써 극복이 가능할 것으로 NBS 983 용액을 이용하여 검증하였다. $^{205}\text{Tl}/^{204}\text{Pb}$ 비율이 작아지면서(2 이하) 다시 Pb 동위원소 비율이 증가하는 기질 효과(Rehkamper and Mezger, 2000)는 AXIOM MC 기기에서는 뚜렷하지 않았다. Pb의 농도가 증가함에 따라 측정 오차가 줄어들는데 대개 100 ng/

ml 이상이면 0.05%(2sd) 이하의 정밀도를 갖게 된다. 기질 원소에 의한 Pb 동위원소에 대한 영향은 기질 용액에 있는 Pb 불순물로 인하여 평가가 어려웠으나 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 에 대한 영향이 미미함은 알 수 있었다.

Tl 동위원소 비율 값을 변화시키고 또한 Pb에 대한 질량 분별 인자를 Tl 질량 분별 인자로부터 계산하여 NBS 981 자료를 보정한 결과 AXIOM MC로 Pb 동위원소 분석 시에는 Pb의 질량 분별 인자를 이용하고 Tl의 동위원소 비율을 2.3887(Rehkamper and Hollyday, 1999)을 이용하는 것이 Todt *et al.*(1996)의 값에 가장 근접한 값을 얻을 수 있는 질량 분별 보정법이었다.

실제 시료에 있어 Pb 분리한 경우(암석 시료), 분리하지 않았으나 농도가 높은 경우(청동기 시료) 및 낮은 경우(퇴적물 시료)에서 Pb 동위원소를 분석한 결과 모두 TIMS 자료와 비교해 볼 때 측정 오차 범위의 값을 보여주었다. 따라서, MC/ICP/MS는 시료 전처리 단계를 줄이고도 TIMS의 정밀도를 보여주는 신속한 Pb 동위원소 분석법이 된다.

사 사

본 논문은 한국기초과학지원연구원의 지원으로 이루어졌다. 본 논문을 심사해주신 부경대 박계현 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

- Belshaw, N.S., Freedman, P.A., O'Nions, R.K., Frank, M. and Guo, Y., 1998. A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. *Inter. J. Mass Spectrom.*, 181, 51-58.
- Belshaw, N.S., Zhu, X.K., Guo, Y. and O'Nions, R.K., 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry. *Inter. J. Mass Spectrom.*, 197, 191-195.
- Catanzaro, E.J., Murphy, T.J., Shields, W.R., Garner, E.L., 1968. Absolute isotopic abundance ratios of common, equal-atom and radiogenic lead isotopic standards. *J. Res. NBS*, 72A, 261-267.
- Dickin, A.P., 1995. *Radiogenic Isotope Geology*. Camb. Uni. Press., 452 pp.
- Dunstan, L.P., Gramlich, J.W., Barnes, I.L. and Purdy, W.C., 1980. Absolute isotopic abundance and the atomic weight of a reference sample of thallium. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 85, 1-10.
- Halliday, A.N., Lee, D.-C., Christensen, J.N., Rehkamper, M., Yi, W., Luo, X., Hall, C.M., Ballentine, C.J., Pettker, T. and Stirling, C., 1998. Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(6), 919-940.
- Hirata, T., 1996. Lead isotopic analysis of NIST standard reference materials using multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with modified external correction method for mass discrimination effect. *The Analyst*, 121, 1407-1411.
- Kim, K.T., Shin, H.S., Lim, C.R., Cho, Y.G., Hong, G.H., Kim, S.H., Yang, D.B. and Choi, M.S., 2000. Geochemistry of Pb in surface sediments of the Yellow Sea: Contents and Speciation. *J. Kor. Ocean. Soc.* 35(4), 178-191.
- Longerich, H.P., Fryer, B.J. and Strong, D.F., 1987. Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Spectrochim. Acta*, 42B, 39-48.
- Marechal C.N., Telouk, P. and Albarede F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 156, 251-273.
- Marechal, C.N., Nicolas, E., Douchet, C. and Albarede, F., 2000. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochem. Geophys. Geosys.*, 1, Paper number 1999GC000029.
- Mukai, H., A. Tanaka, T. Fujii and M. Nakao (1994) Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan, *J. Geophys. Res.*, 99(D2), 3717-3726.
- Rehkamper, M. and Halliday, A.N., 1998. Accuracy and long-term reproducibility of lead isotopic measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using an external method for correction of mass discrimination. *Inter. J. Mass Spectrom.*, 181, 123-133.
- Rehkamper, M. and Halliday, A.N., 1999. The precise measurement of Tl isotopic compositions by MC-ICPMS: Application to the analysis of geological materials and meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(6), 935-944.
- Rehkamper, M. and Mezger, K., 2000. Investigation of matrix effects for Pb isotope ratio measurements by multiple collector ICP-MS: verification and application of optimized analytical protocols. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 1451-1460.
- Siebert, C., Nagler, T.F. and Kramers, J.D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochem. Geophys. Geosys.*, 2, Paper number 2000GC000124.
- Taylor, P.D.P., Bievre, P.D., Walder, A.J. and Entwistle, A., 1995. Validation of the analytical linearity and mass discrimination correction model exhibited by a multiple col-

- lector inductively coupled plasma mass spectrometer by means of a set of synthetic uranium isotope mixtures. *J. Anal. At. Spectrom.*, 10, 395-398.
- Thirlwall, M.F., 2000. Inter-laboratory and other errors in Pb isotope analyses investigated using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike. *Chem. Geol.*, 163, 299-322.
- Todt, W., Cliff, R.A., Hanser, A. and Hofmann, A.W., 1996. Evaluation of a ^{202}Pb - ^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis. In "Earth Processes: Reading the Isotopic Code" ed. by Basu, A.R. and Hart, S.R., pp. 429-437. Am. Geophys. Union.
- Walder, A.J., 1997. Advanced isotope ratio mass spectrometry II: isotope ratio measurement by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. Chap. 4 in "Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry" ed. by Platzner I.T., John Wiley & Sons Ltd.
- Walder, A.J. and Furuta, N., 1993. High-precision lead isotope ratio measurement by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry. *Anal. Sci.*, 9, 675-680.
- White, W.M., Albarede, F. and Telouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chem. Geol.*, 167, 257-270.

(2001년 9월 27일 접수, 2001년 10월 23일 채택)