「The Sea」 Journal of the Korean Society of Oceanography
Vol. 13, No. 4, pp. 348 ― 353, November 2008

Note

질량분석기를 이용한 해수 중 산소안정동위원소 분석법의 개선

박미경 · 강동진* · 김경렬
서울대학교 지구환경과학부/해양연구소

Improvement of Oxygen Isotope Analysis in Seawater samples with Stable Isotope Mass Spectrometer

MI-KYUNG PARK, DONG-JIN KANG* AND KYUNG-RYUL KIM
School of Earth and Environmental Sciences/Research Institute of Oceanography, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

산소안정동위원소는 추적자로서의 뛰어난 특성에도 불구하고 분석상의 어려움으로 해양수괴 연구에 많이 활용되지 못하고 있다. 물시료에 함유된 산소의 안정동위원소비를 측정하기 위해 가장 많이 사용하는 방법은 H_2O/CO_2 평형기를 이용해 시료인 물을 이산화탄소와 동위원소평형을 이루게 한 뒤, 이산화탄소의 동위원소 비율을 측정하는 것이다. 이러한 자동 H_2O/CO_2 평형기를 이용한 물 시료 분석시의 정밀도는 ±0.1‰, 해양에서 이를 적용하기 위해서는 정밀도를 보다 높이는 것이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 분석상의 오차를 감소시킬 수 요인들을 파악하여 분석장치의 보완 및 분석방법의 개선으로 정밀도 최소 0.05‰ 향상시킴으로서 산소동안정동위원소의 변화폭이 작은 해양에서도 추적자로서 활발히 응용될 수 있도록 기여하고자 하였다. H_2O/CO_2 평형기를 이용하는 경우 가장 큰 문제점은 시료가스가 전처리 장치로부터 질량분석기까지 이동해야 하는 거리가 멀고 평형가스가 팽창해야 하는 부피가 크다는 것이다. 그러므로 단순히 압력 차를 이용해서 가스를 이동시킬 경우, 가벼운 동위원소종이 선택적으로 이동되는 동위원소 분별작용이 일어날 수 있고, 분석 장치 전체의 부피가 플라스크에 담긴 시료가스의 부피에 비해 크기 때문에 시료가스가 충분히 혼합되지 않을 수가 있다는 점이다. 이러한 점을 보완하기 위해 액체질소 트랩과 고진공 균일도를 향상시켰다. 동일한 해수시료를 기존방법과 보완방법을 이용하여 각각 14번씩 분석한 결과 평균 측정값은 0.023, 0.024‰ 서로 거의 동일한 값을 보였으나 표준편차는 각각 ±0.081, ±0.021‰ 네 배가량 개선된 결과를 보이고 있다. 그 결과 해양에서의 동위원소 분석시 발생할 수 있는 중요한 오차 요인을 현저하게 감소시킴으로서 동위원소 변화폭이 작은 해양수괴 연구에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Oxygen isotope has not been used actively in water mass studies because of difficulties on the analysis though it has advantages as a water mass tracer. The most popular method to analysis the oxygen isotope ratio in water samples is equilibration method: isotopic equilibrium of water with CO_2 at constant temperature. The precision of oxygen isotope analysis using commercial automatic H_2O/CO_2 equilibrator is ±0.1‰. This value is not sufficient for studies in open ocean. The object of this study is to improve the analytical precision enough to apply open ocean studies by modification of the instrument. When sample gas is transferred by the pressure difference, the fractionation which is preferential transportation of light isotope can be occurred since the long transportation path between the equilibrator and mass spectrometer. And the The biggest source of error during the analysis is long distance and large volume of the pathway of sample gas between. Therefore, liquid nitrogen trap and high vacuum system are introduced to the system. The precisions of 14 time analysis of same seawater sample are ±0.081‰ and ±0.021‰ by built-in system and by modified system in this study, respectively.

Keywords: Oxygen Isotope, Stable Isotope Mass Spectrometer, Seawater

서 론

서로 다른 안정동위원소로 구성된 원소의 화학적인 성질은 양성자와 전자의 수에 의해 결정되므로 동위 원소의 화학적 성질은 원래 원소와 같지만 중성자의 수가 달라서 질량이 다르므로 동위원소는 질량 분별 효과에 의해 물리적인 방법으로 분리할 수 있다.

대부분 자연계에서 일어나는 물리작용은 에너지 효율이 높은 방향으로 진행되는 것처럼 해수의 증발과 응결에서도 상대적으로 가벼운 동위원소를 함유한 해수가 먼저 증발되고 이것이 다시 응결되어 강우의 형태로 표층해수에 재유입 되므로 이러한 과정을 반

*Corresponding author: djocean@snu.ac.kr

복적으로 거치게 되면서 동위원소 조성 비율은 표층해수가 형성되는 지역에 따라 그 특성치가 결정된다. 심층수는 표층수가 가라앉아 형성되는 것으로서 해수를 구성하고 있는 산소의 안정동위원소 조성 비율은 고유 값으로서 해수의 특성을 나타낸다. 이 조성 비율은 혼합, 증발 또는 강우에 의해서만 영향을 받고 보존되는 특성을 갖고 있다.

이러한 안정동위원소비는 적정한 분리능을 가진 안정동위원소비 질량분석기를 이용하여 측정할 수 있는데, 절대값을 측정하지 않고 해양표준시료인 SMOW(Standard Mean Ocean Water)에 함유된 ^{18}O:^{16}O의 비율에 대한 시료의 상대값을 측정하여 이를 천분율로 표시한 δ 값으로 표기하며 그 정의는 다음과 같다(Craig 1961, Gonfiantini, 1981).

$$\delta^{18}O = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{Sample}}{(^{18}O/^{16}O)_{SMOW}} - 1\right] \times 1000\ ‰$$

해양 내에서의 동위원소비 편차는 비교적 적어 대개의 경우, $\delta^{18}O$의 변화폭은 ±2‰ 초과하지 않는다(Ferronsky and Polyakov, 1982). 사실상 해수내의 산소동위원소 조성의 가장 큰 변화 역시 해양 내에서 일어나는 것이 아니라 해수에 비해 훨씬 가벼운 특성을 갖는 지표수 기원인 담수와의 혼합에 따라 나타난다. 반대로 강우와 지표수의 유입에 비해 증발이 많이 일어나는 표층수에서는 무거운 동위원소종이 약간 더 축적된다. 해양 표층수가 갖는 평균 $\delta^{18}O$값은 약 0.5‰이며 가장 높은 $\delta^{18}O$값을 보이는 지역은 페르시아 만이나 홍해, 지중해와 같이 건조한 지역에 위치한 반쯤 갇힌 분지로 $\delta^{18}O$값이 약 2‰로 보고된 반면에 낮은 δ값을 보이는 지역은 주요 하천과 만나는 곳으로서 아마존강 하구나 흑해, 발틱해 같은 곳에서 매우 낮은 분포를 보인다(Schmidt *et al*., 1999; Paul *et al*., 1999). 북대서양에서는 염분과 산소동위원소비 자료가 매우 좋은 일차관계를 보였으며 염분과 산소동위원소비의 이러한 일차관계는 홍해(Craig, 1966)나 황해(Kang *et al*., 1994), 동중국해(Kim *et al*., 2005)와 같은 대륙주변부해에서도 나타난다.

대기와 해양간의 상호작용이 지역에 따라 서로 다른 증발효과를 나타내 무거운 동위원소의 축적과 염분의 상승작용은 지역별로 약간씩 다르게 형성되므로 지역에 따른 특성이 반영된다. 온도에 따른 물과 수증기간의 동위원소 분별작용 계수의 변화는 이러한 특성을 나타내게 하는 요인이다. 결과적으로 해양에서 안정동위원소비가 수괴의 특성을 나타내는 추적자로서 역할을 할 수 있게 한다.

그러나 주요 대양에서 심층수의 형성에 중요한 역할을 담당하고 있는 극지방의 해류는 해수의 동결과 녹는 과정에 영향을 받고 있으며 이러한 과정에서 염분의 변화는 크게 일어나는 반면에 동위원소 조성 비율은 거의 영향을 받지 않는데 이러한 특성도 추적자로서 동위원소비의 활용도를 높이는 요인으로 작용하였다(Frew *et al*., 2000).

생물작용에 의해서는 해수의 동위원소 조성 비율이 크게 영향을 받지 않는데 이는 생물작용에 관여하는 물 분자 수는 해양의 물 분자 수에 비해 너무 작기 때문이다(Ferronsky and Polyakov, 1982). 해양에서는 앞서 언급한 작용 외에는 동위원소 조성 비율이 보존되므로 산소의 안정동위원소비를 활용하여 해양 수괴의 특성을 규정하거나 흐름을 추적할 수 있다.

일반적으로 심해의 산소안정동위원소비는 표층수에 비해 상대적으로 낮다. 극지방에서 표층해수는 낮은 안정동위원소비를 나타내는데 이는 반복된 증발과 응결과정을 거치면서 가벼운 동위원소가 농축된 강우의 영향을 받기 때문이다(Frew *et al*., 1995).

안정동위원소의 응용 영역은 1960년대를 기점으로 꾸준히 증대하고 있다. 특히 물의 순환과정, 해양의 심층수 수괴분석 및 기원 규명, 최근의 지구환경과 관련된 퇴적층 탄산염을 이용한 고기후 추적, 온실기체들의 지화학 순환과정 이해, 남극 ice core에서 얻은 고(古)대기의 성분 및 기후 추적 등 다양하게 응용되고 있다.

그러나 산소안정동위원소는 추적자로서의 뛰어난 특성에도 불구하고 분석상의 어려움으로 해양수괴 연구에 많이 활용되지 못하고 있다.

특히, 질량분석기 제작사가 제시하는 자동 H_2O/CO_2 평형기를 이용한 물 시료 분석시의 정밀도는 ±0.1‰이지만, 담수의 영향의 적은 대양에서 이를 적용하기 위해서는 정밀도를 보다 높이는 것이 요구된다. 기존에 산소안정동위원소비를 이용하여 대서양과 태평양 등 대양에서의 수괴연구에 적용한 선행연구(Pierre *et al*., 1991; Meredith *et al*., 1999; Ekeurzel *et al*., 2001; Benway and Mix, 2004)에서는 0.05‰(1σ) 이하의 정밀도를 보였다.

따라서 본 연구에서는 분석상의 오차를 감소시킬 수 요인들을 파악하여 분석 장치의 보완 및 분석방법의 개선으로 정밀도 최소 0.05‰로 향상시킴으로서 산소동안정동위원소의 변화폭이 작은 해양에서도 추적자로서 활발히 응용될 수 있도록 기여하고자 하였다.

실험 방법 및 분석법의 개선

측정방법의 개요

담수, 해수 등의 물시료에 함유된 산소의 안정동위원소비를 측정하기 위해 가장 많이 사용하는 방법은 H_2O/CO_2 평형기를 이용해 시료인 물을 이산화탄소와 동위원소평형을 이루게 한 뒤, 이산화탄소의 동위원소 비율을 측정하는 것이다(Epstein and Mayeda, 1953). 본 연구에서 적용된 전처리 방법인 H_2O/CO_2 평형법의 장치의 구성을 Fig. 1에 나타내었으며, 크게 시료 장착부분인 shaker bench(A~L), 질량분석기의 시료도입부 Inlet system(Fig. 1; R, S parts)으로 이루어져 있다.

시료의 H_2O/CO_2 평형을 위한 전처리 과정은 다음과 같다. 약 3 ml의 시료를 15 ml 정도의 부피를 갖는 삼각플라스크(A~L)에 담는다. 이 것을 mechanical pump에 연결된 shaker line에 부착한다. 약 3분간 펌핑을 하여 플라스크 내에 있는 공기와 시료에 녹아있던 가스들을 제거한다. 이때 플라스크 조인트 부분과 진공이 걸리는 shaker line 사이는 길이 약 50 mm, 직경 1 mm 정도되는 작은 모세관이 솔레노이드 밸브로 연결되어 있으므로 펌핑 과정에서 시료인 물의 손실을 최소화 할 수 있다. 이 과정에서 손실되는 물의 양은 약 10 μl로서 시료 양에 비해 매우 적기 때문에 시료의 동위원소 조성비율에는 큰 영향을 미치지 않는다(Roether, 1970).

공기를 제거한 뒤, 미리 정제된 이산화탄소가 담긴 실린더로부터 이산화탄소를 시료 플라스크에 공급한다. 시료 플라스크는 25.0 ±0.1 ºC로 온도가 조절되는 상자 안에서 전동 모터로 구동되는 축의 좌우운동에 따라 shaking 되면서 동위원소 평형에 이른다. 이

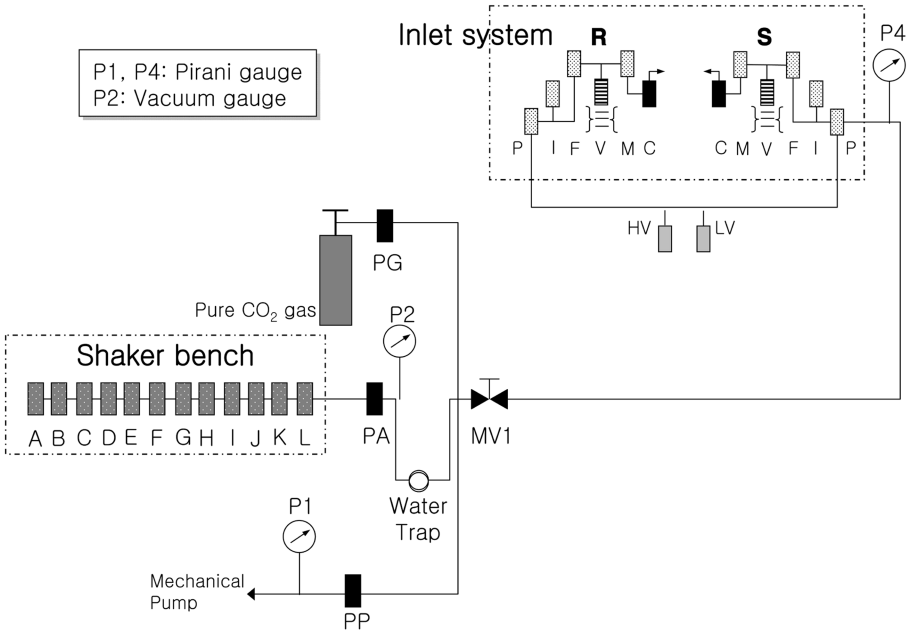

Fig. 1. Schematic diagram of CO_2/H_2O equilibrator (shaker bench), sample preparation unit for $\delta^{18}O$ determination, connected to the sample inlet system of mass spectrometer. All squares represent solenoid valves. Left side of valve PA is shaking equilibrator to hold the sample flasks.

러한 과정은 시료가 평형에 이르는 시간을 단축하는 역할을 한다.

이 때 시료 플라스크 내에 있는 물과 이산화탄소 사이에는 다음과 같은 반응이 일어난다(Craig 1961; Gonfiantini, 1981).

$$CO_2(gas) \rightleftarrows CO_2(aq)$$
$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$$
$$C^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftarrows C^{16}O^{18}O(g) + H_2{}^{16}O$$

평형에 이른 이산화탄소의 $^{18}O/^{16}O$ 비율은 분별계수 α에 비례한다. α는 이산화탄소와 물간의 분별계수로서 25 ºC에서 1.0412 ±0.0001(O'Neil *et al*., 1975)의 값을 갖는다.

$$(^{18}O/^{16}O)_{CO_2} = \alpha(^{18}O/^{16}O)_{H_2O}\ (aq)$$

δ값을 계산할 때 α는 상쇄되어 나타나지 않는다. 물 시료만을 다루는 경우에는 α의 정확한 값을 꼭 알아야 할 필요는 없지만 물과 물 이외의 화합물 내에서의 비교나 다른 방법에 따라 분석된 물 시료와 비교할 때는 이것이 반드시 고려되어야 한다.

이러한 일련의 반응을 거치면서 약 12시간 이상 지나면 물 시료와 이산화탄소 가스는 동위원소 평형에 도달한다. 평형에 도달하게 되고, 플라스크 내에 있는 이산화탄소는 플라스크로부터 미리 진공으로 비워진 수분제거장치(~-70 ºC)를 거쳐 질량분석기로 유입된다. 이처럼 일반적으로 이용되는 측정법에서는 평형가스를 이동하는데 다른 힘을 작용시키지 않고 단순히 압력차에 의해서 압력이 높은 평형기로부터 진공이 걸린 질량분석기의 시료도입부(Fig. 1; R, S parts)로 평형가스가 이동된다. 시료도입부로 이동된 이산화탄소 가스는 약 5분간의 안정 시간을 거친 뒤 표준가스와 번갈아 가면서 이온화실로 들어가 분석과정을 거치게 된다.

기존 방법의 측정편차

기본적으로 질량분석기도 외부 환경에 민감하게 반응하는 정밀 전자 기기이므로 외부 온도변화에 의해 야기될 수 있는 전자회로의 미세한 변화, 습도 차에 의한 진공도의 차이 등으로 기기 자체의 측정오차가 나타날 수 있으므로 주기적으로 점검할 필요가 있다. 이를 위해 동일한 이산화탄소 가스를 가능한 한 매일 분석해 기기의 상대적인 측정오차의 범위를 파악하였다.

기기측정오차 실험에 이용한 이산화탄소 가스는 상용 가스를 1 *l* 용량의 알루미늄 용기에 약 1.5 bar 정도의 압력으로 담아 사용하였는데 매니폴드에 장착해 놓고 시료분석 전에 매번 먼저 분석하여 가능한 한 편차가 크지 않은 시기를 골라 분석을 수행하였다.

기존측정법에 의한 해수시료 분석결과

서울대학교 기초과학교육연구 공동기기원에서 운영 중인 영국 VG Isotech 사가 제작한 자동평형기(VG Isotech ISOPREP 18) 를 이용하여 전처리를 한 후(VG Isotech., 1988), 같은 회사의 안정동위원소비 질량분석기인 SIRA Series II를 이용해 동일한 해수시료를 12개의 각기 다른 플라스크에 담아(Fig. 1) 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

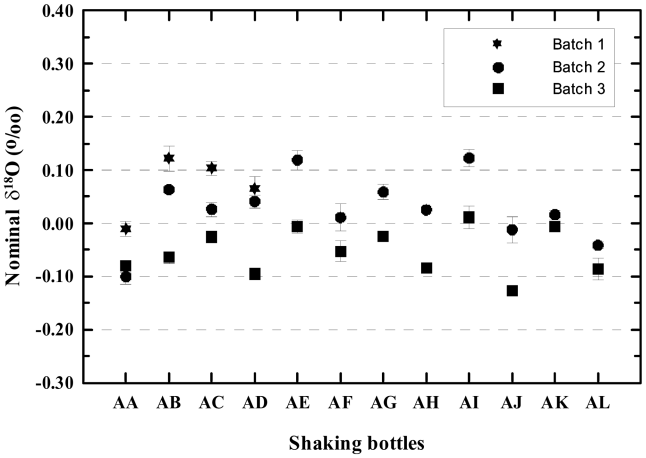

Fig. 2. The 12 replicating results of $\delta^{18}O$ determination for the same seawater samples with standard preparation system.

동일한 시료에 대한 분석 결과임에도 batch 간에는 물론 batch 내에서도 표준편차(1σ)가 약 0.1‰에 이르러 해양의 심층수 분석에 적용하기에는 편차가 클 뿐만 아니라 시료 도입부에서 먼 쪽에 있는 시료일수록 상대적으로 낮은 값을 나타내는 경향이 규칙적으로 나타났다. 이는 평형가스를 평형기로부터 질량분석기로 이동시킬 때, 단순히 압력차만을 이용함에 따라 상대적으로 가벼운 종이 선택적으로 먼저 이동되는 현상에 의한 것으로서 거리가 멀수록 동위원소 분별작용이 커져 일어나는 현상으로 추정할 수 있다.

정밀도 향상을 위한 보완

H_2O/CO_2 평형기를 이용해 물에 함유된 산소동위원소비를 분석하는데 있어 가장 큰 문제점은 앞서 지적한 바와 같이 시료가스가 전처리 장치로부터 질량분석기까지 이동해야 하는 거리가 멀고 평형가스가 팽창해야 하는 부피가 크다는 것이다. 그러므로 단순히 압력 차를 이용해서 가스를 이동시킬 경우, 가벼운 동위원소종이 선택적으로 이동되는 동위원소 분별작용이 일어날 수 있고, 분석 장치 전체의 부피가 플라스크에 담긴 시료가스의 부피에 비해 크기 때문에 시료가스가 충분히 혼합되지 않을 수가 있다는 점이다. 이렇게 야기되는 동위원소 분별작용은 분석의 정밀도를 저하시키는 가장 중요한 요인이 되는 것으로 보인다. 따라서 기존 장치에서의 이러한 단점들을 보완하기 위하여 Fig. 3에 보인 바와 같이 산소안정동위원소비 질량분석기의 전처리장비에, 일단 평형을 이룬 CO_2 가스가 가능한 한 100% 시료도입부로 이동할 수 있도록, 액체질소 트랩과 고진공 펌프를 설치하였다. 또한 초저온 트랩에 모여진 평형가스를 시료도입부까지 충분히 혼합해서 이동시킬 수 있도록 모터가 달린 벨로우즈(bellows)를 추가로 설치함으로써 균일도를 향상시켰다.

즉 평형에 이른 이산화탄소 가스를 액체질소 트랩을 이용해 평형기로부터 트랩으로 cryo-pumping을 하고 추가로 저진공, 고진공 펌프를 차례로 구동하여 평형기에 남아있던 평형가스가 거의 100% 액체질소 트랩에 모이도록 하였다. 이러한 과정은 평형가스가 100% 이동되는 것은 물론이고 평형가스에 함유되어 있는 Ar 등의 비활성기체를 제거할 수 있기 때문에 평형가스의 순도가 높아져 분석할 때의 안정도를 높이는 효과도 거둘 수 있었다. 동결된 평형가스는 밸브로 입출구를 모두 차단한 뒤, 가열하여 다시 이산화탄소 기체로 바꾸고 이를 질량분석기의 시료가스 벨로우즈까지 이동시킨다. 벨로우즈에 이동된 시료는 100 ml 용량의 모터로 구동되는 전처리 벨로우즈를 20회 팽창, 수축 운동시킴으로써 시료도입부까지 연결된 부분에서 평형가스의 균일도를 높였다. 구체적인 전처리 과정은 다음과 같다.

1) 해수시료를 장착(A~L) 한 뒤 저진공 펌핑을 하여 시료에 함유된 가스를 약 5분간에 걸쳐 100 mTorr 정도까지 제거한 후 시료 밸브(PA)를 잠근다. 전처리 라인을 확산펌프를 이용해 고진공으로 펌핑한다.

2) 밸브 PG를 열어 탱크 이산화탄소 기체를 약 200 mTorr 압력으로 해수시료에 주입한 뒤 평형을 이루도록 5분간 방치한다.

3) 밸브 PG와 PA를 닫고, 밸브(PP)를 열어 라인에 채워진 이산화탄소 가스를 펌핑한다. 플라스크 내의 시료는 동위원소 평형상태를 만들기 위해 25 ºC의 shaker bench 내에서 전동모터를 이용해 12시간동안 지속적으로 흔들어준다.

4) 평형에 도달한 시료 가스는 벨브(PA, MV1)를 열어 액체질소 트랩을 이용해 동결 이동시킨다.

5) 일차적으로 대부분 이동된 시료는 완전히 동결시킨 뒤, 추가적인 펌핑을 통해 잔여 가스(알곤 등) 를 제거한다. 이를 통해 shaker 라인에 혹시 남아 있을 수 있는 이산화탄소 가스를 강제로 이동시켜 시료가스를 액체질소 트랩에 모여지게 한다.

6) 액체질소 트랩의 외부 연결 벨브(PV, MV1) 를 잠그고 액체질소 트랩에 동결, 수집된 이산화탄소를 가열하여 가스화 한 뒤 전처리 벨로우즈로 이동시킨다(Modified Part).

7) 벨로우즈에 이동된 이산화탄소 가스는 분석기 도입부로 연결

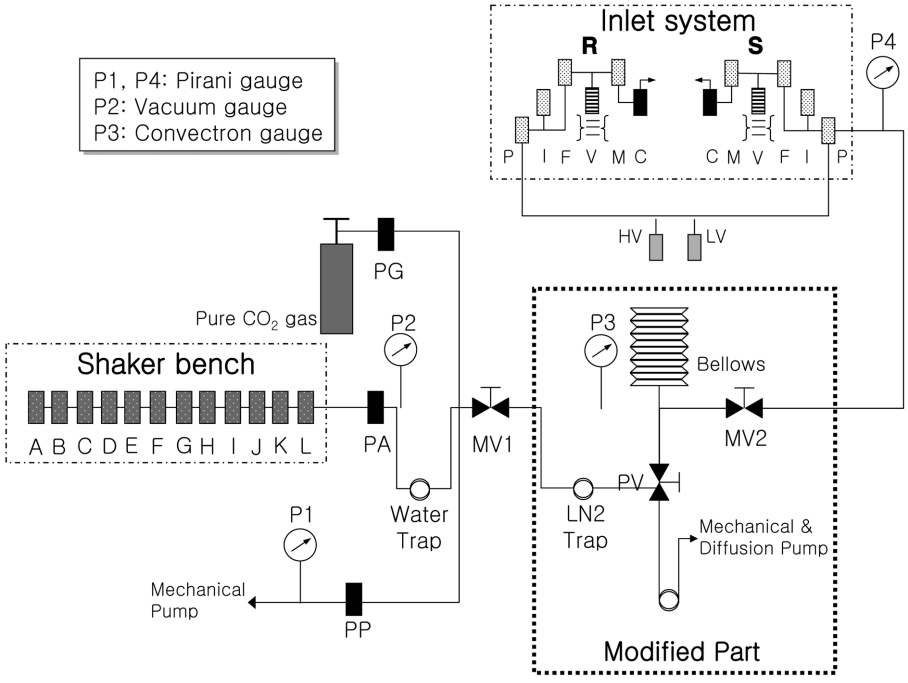

Fig. 3. A schematic diagram of the modified preparation system for oxygen stable isotope determination of sea water. The modified part is shown in dotted square.

하여 이동시킨다. 한편, 밸브 PA를 열어 플라스크 메인 라인과 벨브 MV1 전까지의 라인은 진공으로 만든 다음 시료 처리를 위한 사전준비를 한다.

8) 100 ml 용량의 모터가 장착된 전처리 벨로우즈를 20회 수축, 팽창시켜 물리적인 힘에 의해 시료도입부까지 가스가 균일해질 수 있도록 충분히 섞는다. 이후 시료도입부와 연결되는 MV2 밸브를 잠그고, 동위원소비 분석을 위하여 질량분석기기 작동을 시작한다.

3. 결과 및 토론

산소동위원소 분석을 위한 전처리 과정 중 특히 중요한 것은 시료의 동위원소 평형상태를 완벽하게 만드는 것이며, 또한 평형된 시료를 분석기로 이동시킬 때에 동위원소 분별을 최소화해야 한다.

먼저, 시료가 동위원소 평형에 이르기 위하여 충분한 시간동안 지속적으로 흔들어 섞어 주어야 한다. 일반적으로 시료가스를 25 ℃의 자동평형기에서 6시간 정도 흔들어 주면 충분히 평형에 도달한다고 알려져 있다(Gonfiantini, 1981). 그러나 이것은 일반적인 결과며, 본 시스템과 동일한 시스템을 이용하여 실험한 결과는 약 10시간까지 평형가스의 δ값 변화를 보였다(기초과학연구지원센터, 1991). 10시간 이후까지의 실험 결과에서는 평형가스의 δ값 변화가 보이지 않는다(Fig. 4). 따라서 본 연구에서는 분석시간의 편의를 고려하여 12시간을 평형시간으로 설정하였다. 또한 시료 장착 후 밤새 평형에 도달하게 한 뒤 아침부터 8시간 내에 분석을 마칠 수 있도록 동시에 처리하는 시료의 수를 6개로 제한하였다. 대체로 시료 장착 후 20시간 내에 분석을 완료하였으므로 분석하는 중에 δ값이 변화할 가능성은 없게 하였다.

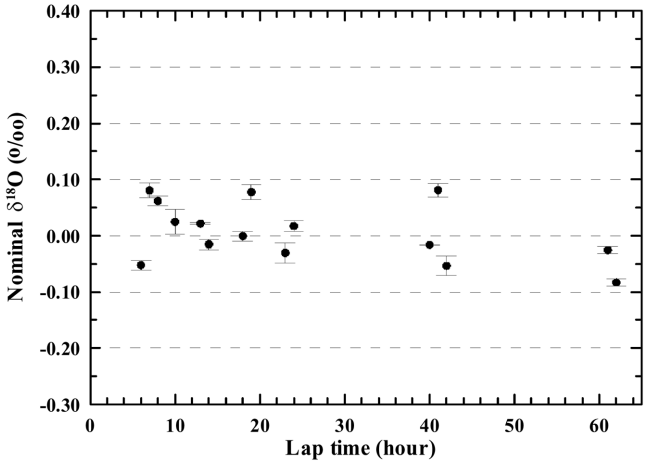

Fig. 4. The stability of equilibrated gas from the same seawater sample with time. No isotopic equilibrium is reached before 10 hours.

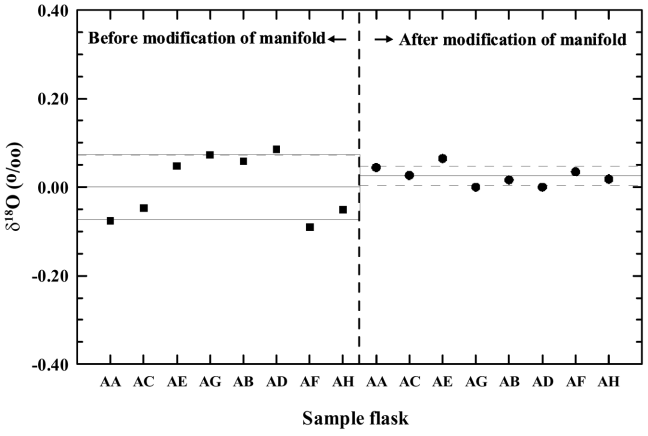

Fig. 5. The result of eight replicates of the same seawater sample for $\delta^{18}O$ determination before and after modification. After modification, the deviation is much lowered and systematic trend for the distance of sample port is not seen.

전처리 부분 보완 전후에 동일한 시료로 분석한 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 보듯이, 평균값은 보완 전과 비교하여 거의 동일한 반면, 표준편차는 현격하게 향상되었으며 시료도입부로부터의 거리에 따른 분석 값의 차이도 없어져 분별작용의 효과가 뚜렷이 감소한 것을 확인할 수 있었다.

동일한 해수시료를 기존방법과 보완방법을 이용하여 각각 14번

Table 1. Comparison of the external precision (1σ) before and after modification of sample preparation unit

Run	Before Modification	After Modification
1	-0.100	0.044
2	-0.072	0.027
3	0.023	0.065
4	0.049	0.000
5	0.034	0.017
6	0.062	0.000
7	-0.110	0.035
8	-0.075	0.019
9	0.032	0.041
10	0.081	0.004
11	0.119	0.019
12	0.140	0.044
13	0.057	-0.011
14	0.077	0.036
Average	0.023	0.024
Standard deviation (1σ)	±0.081	±0.021

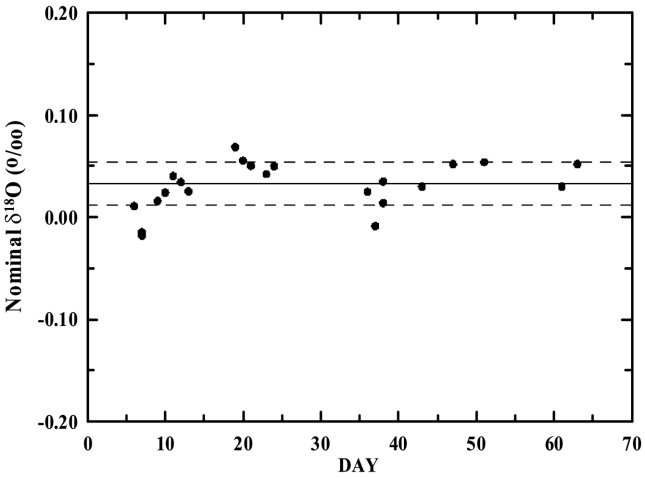

Fig. 6. Instrumental drift of SIRA Series II with same CO_2 gas during three months.

씩 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 평균 측정값은 0.023, 0.024‰로서 서로 거의 동일한 값을 보였으나 표준편차는 각각 ±0.081, ±0.021‰로서 네 배가량 개선된 결과를 보이고 있다.

또한 기기 자체의 측정편차를 3개월에 걸쳐 측정한 자료를 Fig. 6에 도시하였다. 전체적인 편차는 ±0.021‰ 로서 전처리를 보완한 후에 얻은 결과와 동일한 정밀도를 나타내고 있다. 단지, 기기 편차는 약 100일간에 걸친 장기편차를 보인 것이고 시료분석 편차는 단기편차를 나타내는 것이기 때문에 두 자료를 직접 비교할 수는 없지만 전처리 방식을 개선해 얻을 수 있었던 결과는 기기가 나타낼 수 있는 최상의 정밀도에 거의 근접한 결과라고 판단된다.

이상과 같이 기존 분석장치의 보완 및 분석방법의 개선으로 정밀도를 향상시킴으로서, 적은 변화폭의 동위원소비를 보이는 해양 내에서 분석상의 오차로 인한 불분명한 변화를 정확하게 확인할 수 있게 되었으며, 해양수괴 특성파악에 활발히 응용될 수 있도록 기여하게 되었다.

요 약

본 연구에서는 개선된 동위원소분석 전처리 장치를 이용한 시료 분석시, 분석의 정밀도는 ±0.021‰로 개선전보다 약 4배정도 향상시켰다. 이것은 산소동위원소의 변화폭이 적은 시료의 분석시 매우 유용하게 이용될 수 있는 실험 방법임을 잘 보여주는 결과이다.

기존의 장치는 시료가스가 전처리 장치로부터 질량분석기까지 이동시 단순한 압력차에 의존하였으므로 동위원소 분별작용이 일어났으며, 또한 시료가스가 충분히 혼합되지 않았으므로 이로 인한 오차가 발생하였다. 그러나 본 장치에서는 액체질소 트랩과 고진공펌프를 설치함으로서 시료 이동시 유발되는 분별작용을 최소화하였으며, 또한 벨로우즈를 장착하여 시료를 충분히 혼합시킴으로서 균일도가 향상되었다.

따라서 그 결과 해양에서의 동위원소 분석시 발생할 수 있는 중요한 오차 요인을 현저하게 감소시킴으로서 동위원소 변화폭이 작은 해양수괴 연구에 크게 기여하게 되었다.

사 사

본 연구는 해양수산부의 동해 해류 및 환경특성 연구(EAST-1)의 일부 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

기초과학연구지원센터, 1991. 도입 첨단 연구기기의 성능 평가 및 활용도 제고에 대한 기초 연구(I)- 지구과학 관련 연구기기에 관하여. 기초과학연구지원센터, 128pp.

Benway, H. M. and A. C. Mix, 2004. Oxygen isotopes, upper-ocean salinity, and precipitation sources in the eastern tropical Pacific. *Earth Plan. Sci. Lett*., **224**: 493–507.

Craig, H. 1961. Standard reporting concentrations of deuterium and oxygen 18 in natural water. *Science*, **133**: 1833.

Craig, H. 1966. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salten Sea geothermal brines. *Science*, **154**: 1544.

Epstein, S. and T. Mayeda, 1953. Variation of O18 content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**: 213–224.

Ekwurzel, B., P. Schlosser, R. A. Mortlock, R. G. Fairbanks, and J. H. Swift, 2001. River runoff, sea ice meltwater, and Pacific water distribution and mean residence times in the Artic Ocean. *J. Geophys. Res*., **106**(C5): 9075–9092.

Ferronsky V. I. and V. A. Polyakov. 1982. Environmental Isotopes in the Hydrosphere. John Wiley & Sons, New York, 465 p.

Frew, R. D., P. F. Dennis, K. J. Heywood, M. P. Meredith, and S. M. Boswell. 2000. The oxygen isotope composition of water masses in the northern North Atlantic. *Deep-Sea Res. I*, **47**(12): 2265–2286.

Frew R. D., K. J. Heywood, and P. F. Dennis. 1995. Oxygen isotope study of water masses in the Princess Elizabeth Trough, Antarctica. *Mar. Chem.*, **49**(2): 141–153.

Gonfiantini, R. 1981. The d-notation and the mass-spectrometric measurement techniques. p. 35 - 84. In: *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*, ed. by J. R. Gat and R. Gonfiantini, International Atomic Energy Agency.

Kang, D.-J., C. S. Chung, S. H. Kim, G. H. Hong and K.-R. Kim. 1994. Oxygen isotope characteristics of seawaters in the Yellow Sea, *La mer*, **32**: 279–284.

Kim, K.-R., Y.-K. Cho, D.-J. Kang, and J.-H. Ki, 2005. The origin of the Tsushima Current based on oxygen isotope measurement, *Geophys. Res. Lett*., **32**: L03602.

Meredith, M. P., K. J. Heywood, R. D. Frew, and P. F. Dennis, 1999. Formation and circulation of the water masses between the southern Indian Ocean and Antarctica: Results from delta O–18. *J. Mar. Res*., **57**(3): 449–470.

O'Neil, J. R., L.H. Adami, and S. Epstein. 1975. Revised value for the ^{18}O fractionation between CO_2 and H_2O at 25 °C. *J. Res. U.S. Geol. Surv*. **3**: 623.

Paul, A., S. Mulitza, J. Pzold and T. Wolff, 1999. Simulation of Oxygen Isotopes in a Global Ocean Model. In: Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic, edited by Fischer, G. and G. Wefer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 655–686.

Pierre, C., C. Vergnaud-Grazzini and J. C. Faugeres, 1991. Oxygen and carbon stable isotope tracers of the water masses in the Central Brazil Basin. *Deep-Sea Res*., **38**: 597–606.

Roether, W. 1970. Water CO_2 exchange set-up for the routine ^{18}Oxygen assay of natural waters. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **21**: 379.

Schmidt, G. A., G. R. Bigg, and E. J. Rohling. 1999. Global Seawater Oxygen-18 Database. http://data.giss.nasa.gov/o18data/.

VG Isotech. 1988. Technical manual for SIRA Series II. Manchester. 72 p.

2008년 9월 23일 원고접수
2008년 11월 11일 수정본 채택
담당편집위원: 강창근