

## 동위원소비 적외선 분광법(IRIS)을 이용한 물 안정동위원소 분석

정윤영<sup>1</sup> · 고동찬<sup>1\*</sup> · 이정훈<sup>2</sup> · 고경석<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 지하수연구실, <sup>2</sup>이화여자대학교 과학교육과

## Applications of Isotope Ratio Infrared Spectroscopy (IRIS) to Analysis of Stable Isotopic Compositions of Liquid Water

Youn-Young Jung<sup>1</sup>, Dong-Chan Koh<sup>1\*</sup>, Jeonghoon Lee<sup>2</sup> and Kyung-Seok Ko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Groundwater department, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), Daejeon 305-350, Korea

<sup>2</sup>Department of Science Education, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

Recently, stable isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ ) of water are increasingly analyzed using laser-based technologies. These methods have advantages over Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) in that they can be used for *in-situ* measurements and require much less maintenance and preparation work. Two types of laser-based methods are currently available, which have different analytical principles; OA-ICOS (off-axis integrated cavity output spectroscopy) and WS-CRDS (wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy). In the WS-CRDS instrument, water is vaporized at controlled environment and transferred to an optical cavity by nitrogen carrier gas, and stable isotopic compositions of water vapor are measured using the degree of absorbance of specific wavelengths and the ratios of attenuation time of the laser intensity with the sensitivity of ppb to tens of ppt level. In this study, we introduce the principle of the WS-CRDS technology and the performance results including stability and comparisons with Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) and suggest possible applications of various topics in isotope hydrology.

**Key words** : stable isotopes, isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS), method development, analytical precision

물의  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 와  $^2\text{H}/\text{H}$  조성을 레이저를 이용하여 분석하는 기술은 기존의 IRMS를 이용한 분석방식에 비해 간편한 시료 전처리, 쉬운 장비 유지보수와 현장에서도 응용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 현재 사용되는 레이저 방식을 이용한 물의 안정동위원소 분석은 분석원리에 따라 OA-ICOS(Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy)를 이용한 방식과 WS-CRDS(Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy)를 이용한 방식으로 구분된다. WS-CRDS 방식은 기화된 물 시료를 질소 가스를 이용해 광학 공동(optical cavity)로 이동시킨 후 특정 파장에서의 동위원소체가 가지고 있는 흡수도와 레이저를 투과시켜 광학 공동을 투과하여 나오는 레이저 신호의 감쇠시간의 비측정을 통해 수 ppb에서 수십 ppt까지의 감도로 물의 안정동위원소 조성이 측정 가능하다. 이 연구에서는 WS-CRDS 방식의 분석원리와 실제 물시료를 활용하여 기기의 안정성과 동위원소비 질량분석기(Isotope Ratio Mass Spectrometry; IRMS) 방법과의 교차분석을 포함한 기기 성능평가 결과를 소개하고 수리학 분야에서 다양한 주제에 대한 적용 가능성을 제시하였다.

**주요어** : 안정동위원소, 동위원소비 적외선분광 분석법, 분석법 개발, 분석 정밀도

### 1. 서 론

안정동위원소는 지하수나 대기의 순환, 고기후의 변

동특성 파악 등 물질의 기원과 순환 등을 연구하는데 중요한 도구로 이용되며 수리지질학, 기상학, 생태학 분야에서 많은 물리적 특성을 이해할 수 있게 해주었

\*Corresponding author: [chankoh@kigam.re.kr](mailto:chankoh@kigam.re.kr)

다. 이중 물의 산소와 수소의 동위원소 조성 측정은 기후변동, 지하수 함양특성, 지하수 유동특성이나 오염 물질의 근원 파악 등 수리지질학적 연구를 진행할 때 중요한 연구방법으로 알려져 있다 (Clark and Fritz, 1997).

지금까지 물의 안정동위원소 조성 측정은 동위원소비 질량분석기(Isotope Ratio Mass Spectrometry; IRMS)를 통해 주로 이루어졌다. IRMS는 동위원소간의 질량 차이를 분석하여 상대비를 측정하는 장치로 60년 이상의 역사와 발전을 거듭하고 있으며, 국내에서는 1990년 초 기초과학연구원 연구원에 도입된 것을 시작으로 대학 연구소를 중심으로 운영되어지고 있다(Lee and Lee, 1996). 일반적으로 IRMS를 이용한 물의 안정동위원소 분석은 화학적 전처리를 요구한다. 예를 들어 산소 동위원소는 중탄산 반응에 의한  $H_2O$ 와  $CO_2$ 간 이온 교환이 필요하며, 수소 동위원소는 우라늄, 아연, 크롬 등의 금속에 의한 환원법을 요한다(Epstein and Mayada, 1953; Bigeleisen *et al.*, 1952; Socki *et al.*, 1999; Gehre *et al.*, 1996). 이러한 IRMS를 운영하기 위해서는 질량분석기의 고진공 및 전기적 안정성이 수반되어야 하며, 유지와 관리에 전문 인력을 필요로 한다.

최근에는 적외선 레이저를 가지고 물의 다양한 동위원소체 측정에 따른 흡광 특성에 기반하여 동위원소비를 측정하는 분석법들이 개발되었다. 이 장비들은 기본적으로 광원으로 레이저(laser)를 사용하고 광학 경로를 증가시킴으로써 동위원소체(isotopologue)와 레이저의 반응 면적을 증가하기 위한 용도로 고 반사율의 거울을 필요로 한다. 이때 발생된 레이저 파장은 동위원소체의 흡광도로 변환됨으로써 개별적인 동위원소체의 상대적인 비가 측정하게 된다(Kerstel and Gianfrani, 2008). 이러한 레이저 기반의 분석 장비들은 모두 분자의 적외선 흡광의 원리를 이용한다는 점에서 기존에 동위원소 분석의 표준 방법으로 인정되고 있는 동위원소비 질량 분석법과 대비하여 동위원소비 적외선분광 분석법(Isotope Ratio Infrared Spectroscopy; IRIS)이라고 총칭하기도 한다(West *et al.*, 2010).

IRIS는 IRMS에 비해 경제적이며, 운영이 쉬우며, 특히 현장에서 사용할 수 있다는 장점이 있다 (Berman *et al.*, 2009; Gupta *et al.*, 2009; Penna *et al.*, 2010). 또한 상대적으로 적은 양의 물 시료에 대해 동위원소 분석이 가능한 점도 IRIS의 강점이다 (Wassenaar *et al.*, 2008; Hendry and Wassenaar, 2009). 그러나 용존 유기물과 물 분자의 분광 간섭에 의해 분석 성능이 저하되는 단점이 있다(Brand *et al.*, 2009).

이번 연구의 목적은 물 시료의 안정동위원소 조성 분석을 위해 최근 도입된 IRIS 방식의 동위원소분석기와 관련하여 IRIS의 분석원리와 환경 분야에서의 적용 사례, 해당 장비의 분석 성능을 평가한 결과를 소개함으로써 다양한 분야에서 안정동위원소를 이용한 연구 영역을 확대하는데 기여하는 것이다.

## 2. IRIS 소개

### 2.1. 분석원리

$H_2O$ (수증기)와  $CO_2$ 와 같은 환경적으로 중요한 작은 분자로 구성된 기체들은 회전-진동 분자 운동(rotational-vibrational transition)에 의한 근적외선 영역에서의 흡광이 특징적이고 다양하며 이것은 분자의 동위원소 치환에 매우 민감하다. 각각의 분자 운동은 개별적인 동위원소체와 유일하게 관련시킬 수 있으며 측정된 분광 특성의 강도는 흡수하는 동위원소체의 함량과 직접적으로 관련되므로 다수를 차지하는 것과 희귀한 것의 분광 특성으로부터 동위원소비를 측정할 수 있게 된다 (Berden *et al.*, 2000; Wahl *et al.*, 2006). 일반적으로 이러한 흡광 신호는 레이저 주파수를 대상 분광 범위에 걸쳐 동조시킴으로써 측정할 수 있다. 예를 들어, 물분자는  $H^{16}OH$ ,  $H^{17}OH$ ,  $H^{18}OH$ ,  $HO^2H$  네가지 동위원소체를 가질 수 있는데, 이들은 근적외선 영역인  $2.73 \mu m$ 와  $1.39 \mu m$ 의 두 가지 파장에서 적절한 흡광선이  $1 \text{ cm}^{-1}$  레이저 주파수 범위 안에 각각 존재하여 물 시료가 가지는  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^{17}O$ ,  $\delta^2H$ 의 세 동위원소 조성을 동시에 측정하는 것이 가능하다는 것이 입증되었다(Kerstel and Gianfrani, 2008).

이러한 원리를 이용하여 기체상태의 동위원소체를 정량하는 방법들이 개발되었는데, OA-ICOS(Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy)와 WS-CRDS(Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy)가 대표적이다. 물 안정동위원소( $\delta^{18}O$ ,  $\delta^2H$ ) 조성 분석에 대한 적용성 평가가 이루어진 IRIS 기반의 장비는 OA-ICOS 방식의 Model DLT-100 (Los Gatos Research Inc., Mountain View, CA, USA) (Lis *et al.*, 2008; Penna *et al.*, 2010), WS-CRDS 방식을 채택한 L1102-i isotopic water analyzer (Picarro, Sunnyvale, CA, USA)가 있다(Crosson, 2008; Brand *et al.*, 2009; Gupta *et al.*, 2009).

#### 2.1.1. OA-ICOS

OA-ICOS는 조정된 특정파장의 레이저를 광학 공동

에 투과시켜 대상 기체 분자가 레이저를 흡수하는 강도(absorption intensity)를 계량하여 기체의 동위원소비를 구하는 동위원소 분석방식이다 (Baer *et al.*, 2002; IAEA, 2009). ICOS방식의 특성상 대역폭을 좁게 잡은 주파수 변조방식을 이용한 진동, 진폭이 일정하고 하등의 변조를 받지 않는 지속파 레이저를 광학 공동 내 투과하여 광학공동 내 설치된 두 개의 반사판을 통해 반사되는 레이저와 측정하고자 하는 물 시료의 기화된 동위원소체와 반응과정에서 발생하는 동위원소체의 레이저 흡수강도와 시간을 측정함으로써 간단하면서도 효율적인 동위원소 조성 측정을 가능하게 한다(O'Keefe *et al.*, 1988 & 1999; Paul *et al.*, 2001).

Baer *et al.*, (2002)와 Moyer *et al.*, (2008)에 제시된 OA-ICOS방식의 동위원소 분석기기는 크게 진공관 다이오드 레이저(semiconductor diode lasers)나 양자 폭포 레이저(quantum cascade laser,  $\approx 35$  mW)와 같은 레이저 공급장치와 반사율을 높은 광학소자(etalon,  $FSR=2.00$  GHz,  $0.0198$  cm<sup>-1</sup>), 레이저의 광학 공동 내 이동거리 증가를 위한 두 개의 반사거울(R=99.98%), 분산되어 나오는 레이저를 모아주는 렌즈 그리고 레이저 광학 검출기로 구성되어 있다 (Fig. 1). OA-ICOS의 분석방식은 우선 기화된 동위원소체가 일정한 온도가 유지되는 광학 공동에 주입되면

레이저를 투과시킨다. 이때 레이저는 두 개의 반사판을 통해 증가된 이동거리만큼 동위원소체와 반응하여 얻어지는 광학 공동 내 레이저 손실량의 시간을 측정하게 된다. 광학 공동 내에서 레이저 손실량은 동위원소체의 구성 분자가 동위원소 조성에 따른 흡수강도를 의미한다. 따라서 OA-ICOS는 동위원소체의 흡수에 따른 레이저의 붕괴시간의 측정을 통해 동위원소 조성을 정량/정성화하는 분석기법이라고 할 수 있다(Lis *et al.*, 2008).

2.1.2. WS-CRDS

WS-CRDS는 기본적으로 고 피네스(high finesse)의 광학 공동에서 분석용도에 맞게 조정된 특정파장에서 기체의 흡수강도(레이저의 광학손실과 동일)와 파장이 소멸되는 시간을 이용하여 기체의 농도와 동위원소비를 측정하는 레이저 분석방법이다(Berden *et al.*, 2000; Morville *et al.*, 2004). 조정된 파장에서 기체의 흡수강도에 따른 레이저 파장의 광학손실을 측정할 때 중요한 요소로는 레이저 파장이 통과하는 광학적 이동거리와 검출장치의 정확성이 요구되는데 WS-CRDS방식은 측정챔버 내 3개의 높은 반사율(>99.995%)의 반사거울이 설치되어 있어 광학적 이동거리는 최대 20 km로 길며, 이에 따라 물 분자에 극미량으로 존재하는 목적물질의 흡광강도를 높일 수 있어 검출과 측정에 장점을 가지고 있다(Crosson, 2008).

동위원소체들의 비는 1392 nm 부근에서 세 개의 특정 광학 특성을 이용하여 측정하며(Brand *et al.*, 2009), 레이저가 소멸되는 시간을 측정하는 시간적인 해석기법이 사용된다(Fig. 2). 이는 일정 시간 투과시킨 레이저를 차단한 후 파장에 따라 서로 다른 굴절률을 갖는 동위원소체들의 흡수-소멸되는 시간을 흡수강도로 변환하여 동위원소비를 정량/정성화 한다(Scherer *et al.*, 1997).

2.2. 분석 정밀도

기존 연구에서 IRIS의  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^2H$ 에 대한 분석 정밀도는 일반적인 자연수에 대해 IRMS와 대등하거나 더 나은 결과를 보여주는 것으로 제시되고 있다 (Table 1). IRIS 방식의 분석 성능에 대해서는 다음 두 연구사례가 대표적이다. Lis *et al.*, (2008)은 OA-ICOS 방식 장비 (Model DLT-100, Los Gatos Research)의 정밀도를 4개의 서로 다른 동위원소 조성의 물 시료를 3회 반복 분석한 값들의 표준편차로서  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^2H$ 에 대해 각각 0.1 ‰과 0.8 ‰을 제시하였고, 각 시료의

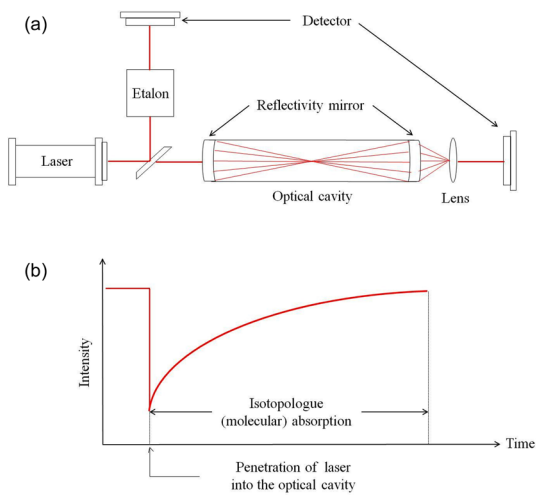
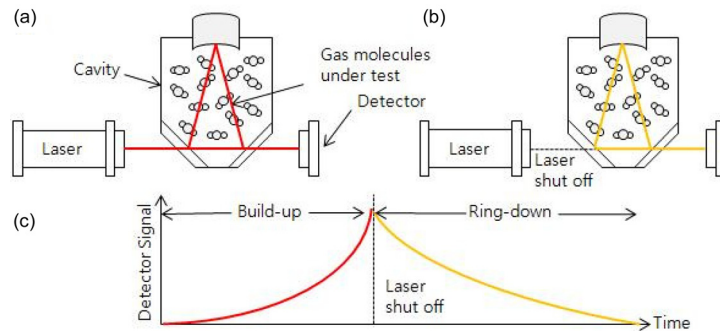


Fig. 1. Schematic diagram of OA-ICOS for high-sensitivity absorption measurements in the near-infrared region. (a) a simplified scheme of OA-ICOS analysis, (b) determination of the decay time allows measurement of isotopologue (molecular) absorption. (O.Keefe *et al.*, 1988; Paul *et al.*, 1997; Mayer *et al.*, 2008)



**Fig. 2.** Schematic diagram of WS-CRDS time based analysis system. (a) laser transmission in optical cavity, (b) laser shut off after the process (a), (c) measured absorption intensity and laser light decay time (Crosson, 2008; www.picarro.com)

**Table 1.** Reported precisions of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  of natural water samples determined by laser-based methods

Study	Instrument <sup>1)</sup>	Precision		Replicates <sup>2)</sup>
		$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta^2\text{H}(\text{‰})$	
IAEA (2009)	DLT-100 (LGR)	0.2	1	6/last 4
Lis <i>et al.</i> (2008)	908-0008/DLT-100 (LGR)	0.1	0.8	5/last 3
Lyon <i>et al.</i> (2009)	DLT-100 (LGR)	0.12	0.37	6/last 3
Birkel <i>et al.</i> (2010)	DLT-100 (LGR)	-	0.72	5/last 2
Broxton <i>et al.</i> (2009)	DLT-100 (LGR)	0.11	0.4	N/A
Birkel <i>et al.</i> (2011)	DLT-100 (LGR)	0.25	0.63	N/A
Barthold <i>et al.</i> (2010)	DLT-100 (LGR)	0.2	0.6	6
Penna <i>et al.</i> (2010)	908-0008, 908-0008-2000/DLT-100 (LGR)	0.1~0.27	0.56~1.8	6/last 4(Scheme A1)
Gupta <i>et al.</i> (2009)	WS-CRDS isotope analyzer (Picarro)	0.1	0.5	see text
Brand <i>et al.</i> (2009)	L1102-i (Picarro)	0.04	0.32	N/A
Zhao <i>et al.</i> (2011)	L1102-i (Picarro)	0.1	0.5	5/last 4

<sup>1)</sup>LGR employs OA-ICOS and Picarro does WS-CRDS as spectroscopy systems.

<sup>2)</sup>total replicates/regarded as reliable measurements.

측정값 평균은 IRMS에 의한 측정값과 0.15 ‰, 1 ‰ 이내에서 일치하였다. WS-CRDS 방식을 이용하는 L1102-i(Picarro) 장비에 대해서는 Brand *et al.*, (2009) 이  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ 에 대해 각각 0.04 ‰와 0.32 ‰의 정밀도를 제시한 바 있는데, 이 값들은 4개의 물 시료를 4회에 걸쳐 각각 4회 반복 분석하여 얻은 측정값의 표준편차의 평균에 해당한다. 이들 연구에서 IRIS 측정값은  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ 에 대해 각각 0.15 ‰, 0.6 ‰ 이내에서 IRMS와 일치하였다. 현재까지 자연수에 대해 적용된 사례들에서 제시된 분석 정밀도를 전체적으로 살펴보면, OA-ICOS 방식은  $\delta^{18}\text{O}$ 가 0.1 ‰에서 0.2 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 는 0.4 ‰에서 1.0 ‰이, WS-CRDS 방식은  $\delta^{18}\text{O}$ 은 0.04 ‰에서 0.1 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 는 0.3 ‰에서 0.5 ‰이 보고되고 있다. Penna *et al.*, (2010)은 OA-ICOS 방식의 동일 모델인 네 장비의 분석 성능을 다양한 조건에서 평가하였는데, 전반적으로는 기존의 결과와 대등

하거나 더 좋은 결과를 보였지만, 한 장비는 명백한 이유 없이 약간 좋지 않은 정밀도를 보였다. 이것은 장비의 본격 운영 전에 성능에 대한 검증이 필요하다는 것을 보여주는 좋은 사례라 할 수 있다. 그러나 이들은 이러한 기기간의 변동성과 예측되지 않는 오차에도 불구하고 IRIS는 IRMS에 비해 경제적이며 운영이 어렵지 않다는 점에서 환경분야 연구에서 잘 활용될 수 있을 것으로 평가하였다.

### 2.3. IRIS를 적용한 연구 사례

Lis *et al.*, (2008)에 의해 IRIS 방식에 의한 물의 안정동위원소의 분석 성능이 기존의 IRMS와 대등하거나 우수하다고 제시된 이후에 자연수에 대해 IRIS 방식을 적용한 연구 사례들이 다양한 분야에서 본격적으로 보고되고 있다. 수리학 분야를 중심으로 대표적인 연구 사례를 살펴보면 다음과 같다.

Wassenaar *et al.*, (2009)는 강수 안정동위원소 조성의 공간적인 분포 자료 구축을 위해 멕시코 전역의 234 지점에서 천부 지하수의 동위원소 조성을 OAICOS 방식의 IRIS (Model DLT-100, LGR)을 이용하여 조사하였다. 이들은 이 자료를 일반선형모형(general linear model)이라는 통계적 기법을 사용하여 고도, 위도, 유역, 강수량을 네가지 변수로 공간적인 동위원소 조성을 예측하여, 넓은 지역에 대해서 적은 시간과 비용으로 지리, 생물, 수리학 분야 연구에서 활용될 수 있는 강수 동위원소 조성의 공간적인 자료를 구축할 수 있음을 보여주었다.

스코틀랜드의 한 집수구역에서는 1년 이상에 걸쳐 강수와 하천수에서 매일 시료를 채취하여 물의  $\delta^2\text{H}$ 를 조사하여 이러한 고해상도의 동위원소 자료가 시료 채취 간격에 의한 불확실성과 관련하여 얼마나 유용한지를 평가하였다(Birkel *et al.*, 2010). 이들은 주간 간격의 조사는 하천수의 동위원소 조성 변화를 충분히 반영하지 못하며, 변동성이 더 큰 강수의 경우에도 시료 채취 간격이 중요함을 보여 주었다. Birkel *et al.* (2011)은 동일 지역에서 서로 다른 공간 규모에 대해 19개월에 걸친  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$  자료를 통해 물과 용질 이동에 대해 연구하였다. 이들은 강수와 하천수에서 매일, 호수와 용천수에 대해서는 매주, 지하수에 대해서는 매월 조사를 실시하여 지하수와 호수의 영향이 큼을 보여주었으며, 물의 이동 경로와 혼합 특성을 규명하기 위한 수학적 모형을 구축하였다. 두 연구에서 방대한 양의 시료에 대한 동위원소 분석은 모두 Model DLT-100을 이용하여 수행되었다.

Chesson *et al.* (2010)은 식품이나 음료의 기원을 추적하기 위한 방법의 하나로 이용되는 이들 내에 포함된 물의 안정동위원소 분석에서 WS-CRDS 방식의 IRIS (L1102-i, Picarro)의 적용성을 평가하였다. 우유, 병입수, 탄산음료, 주스, 맥주 등의 다양한 음료를 대상으로 IRIS와 IRMS의 분석 결과를 비교하였다. 음료에서 추출한 물에 대해서는 알코올을 함유한 시료를 제외하고  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$  두 항목 모두 잘 일치하는 결과를 보여주었다. IRIS로 음료에서 추출한 물을 분석한 경우와 음료를 직접 주입하여 분석한 경우를 비교했을 경우에는  $\delta^{18}\text{O}$ 는 맥주를 제외한 모든 음료에서 잘 일치하였으나  $\delta^2\text{H}$ 의 경우는 상당수 종류의 음료에서 차이를 보여주었다. 이러한 결과는 IRIS가 개별 시료의 특성을 고려하여 적절한 주의를 취한다면 장시간이 소요되는 추출작업 없이 빠르게 음료의 기원을 추적할 수 있는 방법으로 활용될 수 있음을 보여주고 있다.

#### 2.4. 제한점

물을 전 처리하여  $\text{CO}_2$ 나  $\text{H}_2$ 를 분석하는 IRMS와 달리 IRIS는 기화시킨 물 시료에 대해 직접 분석을 실시하므로 용존 물질의 영향을 쉽게 받을 수 있다. 즉, 물 분자와 유사하게 근적외선 영역에서 빛을 흡수하는 용존 유기물이 존재한다면, 분광 간섭(spectral interference)에 의해 측정하는 동위원소 조성이 영향을 받을 수 있다. Brand *et al.*, (2009)은 WS-CRDS (L1102-i, Picarro) 장비와 TC/EA-IRMS를 이용하여 알코올이 물의 안정동위원소 분석에 미치는 영향을 평가하였다. 이들은 물 시료내의 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ )과 에탄올( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )을 농도를 달리하면서 동위원소 조성을 조사하였는데, 알코올의 농도가 증가함에 따라 순수한 물의 동위원소 조성과의 차이가 정량적으로 커짐을 발견하였으며, 그 영향은 메탄올이 에탄올에 비해 상당히 더 크게 나타났다. 이들은 메탄올이과 에탄올이 물 분자와 유사한 흡광 특성을 보이고, 그중에서도 메탄올이 물 분자에 분자구조면에서 더 가까워 그 영향이 더 크게 나타난 것으로 해석하였으며, 여러 분자들 중 O-H 결합을 가지는 분자들만이 물 분자와 같은 파장 영역에서 흡광 특성을 가질 것으로 추정하였다.

Zhao *et al.*, (2011)는 IRIS에 의한 분석 결과가 용존 유기물에 의해 영향을 받는 문제에 대해 식물과 토양 내에서 추출한 물에 대해 연구하였다. 이들은 IRIS와 IRMS의 두 가지 방법으로 물 시료들의 안정동위원소 조성을 분석하고 시료 유형에 따라 그 차이가 어떻게 달라지는가를 조사하였는데, 식물체에서 추출한 물은  $\delta^{18}\text{O}$  경우 0.1 ‰에서 5.6 ‰ 범위의 큰 차이를 보인 반면, 토양수는 0.1 ‰로 일반적인 분석오차 범위였으며  $\delta^2\text{H}$  경우도 유사한 경향성을 보여주었다.

이러한 IRIS의 제한점을 극복하기 위해 검출기에 측정된 자료의 후처리를 통해 시료내의 유기물에 의한 분광 간섭 여부를 판단하는 소프트웨어들이 개발되었는데 Los Gatos Research의 Spectral Contaminant Identifier (SCI)와 Picarro의 Chemcorrect™가 있다. West *et al.* (2011)은 토양수, 수돗물, 식물체에서 추출한 물의 동위원소 조성을 IRMS와 용존 유기물의 영향을 보정한 IRIS를 이용해 분석한 결과를 비교하였다. 이들은 해당 소프트웨어들이 대체로 큰 오차가 유발된 시료들을 잘 확인해주었으나, 식물 추출수에 대한 반복 실험에서는 두 방법의 차이는 상당한 변화를 보여 이러한 시료 유형에 대해서 IRIS의 적용은 주의를 필요로 함을 지적하였다.

지금까지 검토한 연구사례들은 모두 생물체에서 유

래된 물이나 식품류에 대한 것으로 자연수에 비해 월등히 높은 유기물 함량을 가진 시료들이다. 따라서 강수, 하천수, 지하수, 해수 등의 일반적인 자연수의 경우에는 용존 유기물의 분광 간섭은 크지 않을 것으로 판단된다. IAEA (International Atomic Energy Agency)에서는 많은 자연수 시료에 대해 IRMS와 IRIS의 결과를 비교하여 잘 일치하는 결과를 얻은 바 있으며, 알코올이나 톨루엔과 같은 용매를 포함하는 경우에만 분광 간섭의 영향이 나타나므로 이러한 시료들만 피한다면 IRIS로도 좋은 결과를 얻을 수 있음을 제시하였다(Brent D. Newman, Isotope Hydrology Section, 2010; 개인통신). USGS(United States Geological Survey)의 안정동위원소 실험실의 연구 결과에서도 매립지나 하수의 영향을 받은 시료들에 대해서만 IRIS의 결과가 IRMS와 차이가 있음을 보여주었으나 용존 유기물(DOC)의 농도보다는 그 조성이 중요함을 보여주었다(Singleton *et al.*, 2009). 따라서 유기물 오염이 명백하게 우려되는 시료들을 제외한다면 일반적인 자연수에서 물의 안정동위원소 조성 분석에서 IRIS는 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

### 3. 연구 방법

#### 3.1. 이용 장비

이번 연구에 이용된 동위원소 조성 분석 장비는 IRIS의 여러 방식 중 WS-CRDS방식인 Picarro사의 2세대 모델인 L2120-i이다. 이 장비는 크게 자동시료분배장치(Auto sampler : PAL HTC 9-LEAP; CTC Analytics), 분석기(analyzer), 증발장치(vaporizer), 진공펌프(vacuum pump), 결과출력장치(display device)의 비교적 단순한 구성을 가진다(Fig. 3). 기화된 시료를

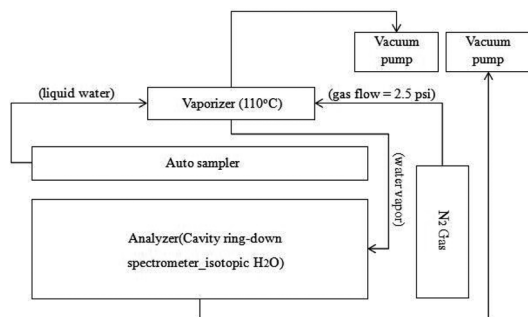


Fig. 3. Schematic diagram of Picarro L2120-i H<sub>2</sub>O isotope analyzer using WS-CRDS analysis methods.

광학 공동으로 이동시키는 운송 가스(carrier gas)로는 질소(purity 5.0=99.999%)가 이용되고, 물 시료 자동주입을 위해 자동시료분배장치가 연동되어 있다. 분석의 순서는 우선 시료의 보정을 위해 분석할 시료의 앞과 뒤에 표준시료를 배치한 후 이를 자동시료분배장치를 이용해 증발장치에 일정량(1.6~2.0 μL = H<sub>2</sub>O concentration in cavity, 16,000~25000 ppm) 투입시키게 된다(Fig. 4). 증발장치에 들어간 시료는 110°C의 열로 90초간 기화되며 이후 운송 역할을 하는 질소 가스 흐름에 의해 분석기의 광학 공동으로 보내져 분석이 이루어진다. 초정밀분석방식(High precision mode)를 기준으로 1회 분석시 진공화 (evacuation) → 주입 (injection) → 기화 (vaporization) → 흡광 특성 측정 (absorption measurement)의 한 사이클이 약 9분에 걸쳐 진행된다. 분석결과는 분석기에 포함된 소프트웨어로 결과출력 모니터로 보내져 실시간으로 분석의 결과를 확인 할 수 있다.

#### 3.2. 운영 조건

시료용기(Sample tray)에서 물 시료의 배치는 IAEA, 2009와 Penna *et al.* (2010)를 고려하여 설정하였으며, 각 표준시료 세트 사이에는 6개의 미지 시료를 배치하였다 (Fig. 4). 추가적으로 표준시료와 분석시료 사이에 표준시료의 범위 안에 포함되는 δ<sup>18</sup>O, δ<sup>2</sup>H 조성을 갖는 증류수(δ<sup>18</sup>O = -8.35 ‰, δ<sup>2</sup>H = -57.18 ‰)를 배치함으로써 std 4에 해당하는 가장 낮은 δ<sup>18</sup>O, δ<sup>2</sup>H 조성을 갖는 표준시료에 대한 미지 시료의 잔류효과(memory effect)의 영향을 최소화하고자 하였다.

물 시료 분석을 위한 동위원소분석기는 운송 가스의 유속을 2.5 psi로, 자동시료분배장치의 주사기(5 μL syringe, 001982 5F-C/F-5/0.47, 24920, Restek)를 통해 증발 장치에 주입되는 시료량을 1.9 μL로, 매 시료 주입 마다 methyl-2pyrrolidinone anhydrous (99.5%) 용액을 이용해 주사기를 일 회 세척하게 설정하였다. 기기 보정을 위한 표준물질은 International Atomic



Fig. 4. Sample positions in the autosampler tray for a four-standard arrangement. dw, std and ws stand for dummy water samples (usually, deionized water), standards and water samples to be measured, respectively.

**Table 2.** Standard materials used in this study.

ID	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$		$\delta^2\text{H}(\text{‰})$		Type
	Mean	$\sigma$	Mean	$\sigma$	
VSOMW2	0	0.02	0	0.3	Primary standards (IAEA)
GISP	-24.76	0.09	-189.5	1.2	
SLAP2	-55.5	0.02	-427.5	0.3	
KBSI-A	-8.03	0.1	-57	1	KBSI internal standards
KBSI-B	2.78	0.1	-26	1	
KWS-N1	-5.23	0.05	-45.58	1.2	Prepared working standards <sup>1)</sup>
KWS-N2	-8.59	0.05	-56.32	1.2	
KWS-D	-12.22	0.05	-87.19	1.2	

<sup>1)</sup>Analyzed by IRMS in Reston Stable Isotope Laboratory of United States Geological Survey.

Energy Agency(IAEA)의 일차표준물질 3종, 한국기초과학연구원(KBSI)의 내부 표준물질 2종, 이번 연구를 위해 IRMS로 분석하여 준비된 이차 표준물질 3종을 이용하였다(Table 2).

분석에 필요한 물 시료는 0.2  $\mu\text{m}$  막필터를 이용해 여과한 후 크립핑 한 유리병(crimp-sealed 1.5 mL glass vial)에 담아 분석에 사용하였다. 분석을 통해 얻어진 CRDS의 기본 자료는 동일한 방식의 스프레드시트(sheet)를 사용하였으며, 분석 상에 나타날 수 있는 변동성(drift)과 편중성(bias)은 동일한 시료의 분석값을 기준으로 표준편차를 이용하여 제거하는 방식으로 보정하였다.

### 3.3. 검증 방법

물의 안정동위원소 조성 분석을 위한 WS-CRDS 방식의 동위원소분석기의 검증은 다음 다섯 단계로 구성된다. 먼저 장비의 안정성을 평가하고 보정 주기를 결정하기 위해 24시간동안 동일 시료를 분석하여 측정값의 변동을 평가하는 변동성 시험을 실시하였다. 이 장비는 VSMOW - SLAP 조성 범위에서 좋은 직선성을 보이는 것으로 알려져 있는데, IAEA의 1차 표준물질과 USGS에서 분석된 2차 표준물질을 이용하여 분석 대상 범위에서 알려진 동위원소 조성에 대한 측정값의 직선성을 평가하였다. IRIS 장비는 높은 안정성과 좋은 직선성을 가지는 반면, 연속된 시료간의 잔류 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 이를 평가하기 위해 극단적인  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$  조성차를 갖는 시료들을 분석할 때 연속 분석하여 잔류 효과가 분석값에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 주입되는 시료량에 따른 동일 시료의 분석 오차를 평가하고, 마지막으로 표준물질을 미지시료로서 반복 분석하여 분석 정밀도를 결정하였다.

## 4. 결과 및 토의

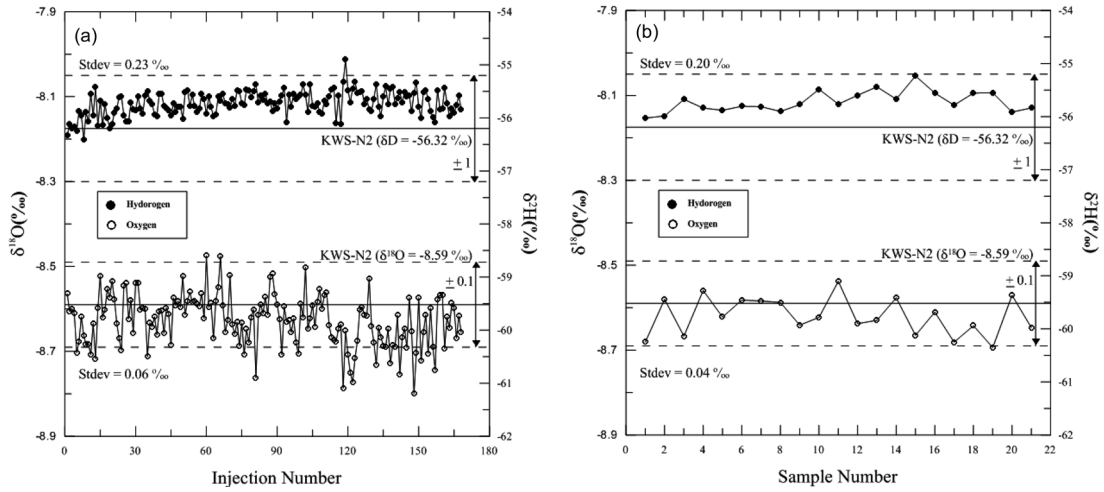
### 4.1. 변동성 검사(Drift test)

IRIS를 이용하여 안정동위원소를 분석하는데 있어 변동성은 분석값에 대한 신뢰성을 평가할 수 있는 중요한 지표가 된다. WS-CRDS와 같이 레이저방식의 분광법에 기반을 둔 안정동위원소의 실측은 기화되어 공급된 시료의 온도와 압력 광학 공동으로의 시료 유입 속도 등 광학특성에 매우 민감하기 때문에 ppb 수준의 분석의 정확도와 분석값의 대표성을 유지하기 위해서는 기기가 운영되는 조건에서 변동성이 나타나지 않아야 한다(Gupta *et al.*, 2009). Lis *et al.*, (2008)은 OA-ICOS를 이용하여 6개월간 변동성 검사를 수행한 결과 동일한 주입횟수에 따른  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ 의 변동경향은 서로 일치하는데 반해 경향의 방향성은 무작위로 나타나며, 시료의 보정을 통해 변동성을 줄일 수 있다는 점을 보고하였다.

WS-CRDS를 이용한 변동성 검사는 2차 표준물질을 이용하여 KWS-N1과 KWS-D를 초기에만 배치하여 보정을 위한 표준시료로, KWS-N2를 분석시료로 설정하여 약 24시간에 걸쳐 변동의 경향과 분석값에 대한 신뢰성을 평가해 보았다. 모든 분석은 동일조건에서 수행되었으며, 한 시료 당 최대 주입 횟수는 12회 이하인 8회로 제한함으로써 시료주입과정에서 발생할 수 있는 증발에 관한 영향을 최소화시켰다(IAEA, 2009).

변동성 검사를 위해 약 24시간 동안 KWS-N2를 168회 주입하였으며 이때  $\delta^{18}\text{O}$ 과  $\delta^2\text{H}$ 의 표준편차( $\sigma$ )는 각각 0.06 ‰과 0.23 ‰였다(Fig. 5). 이러한 동위원소 조성의 시간적 변동성은 Gupta *et al.*, (2009)의 48시간동안 90회 시료주입 결과 얻어진  $\delta^{18}\text{O}$ 와  $\delta^2\text{H}$ 의 표준편차인 0.05 ‰, 0.29 ‰(WS-CRDS)과 유사하며,





**Fig. 5.** Drift test of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  for 1.9  $\mu\text{L}$  injection volume of secondary standard(KWS-N2) over 24 hours (a)  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  values for 168 sequential injections of secondary standard water sample(KWS-N2). (b)  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  values of secondary standard water sample(KWS-N2) calculated from a running average of three injections in the lowest standard deviation of three average of the last four injections per sample.

**Table 3.** Six replicate analytical results of three samples for water stable isotopes to compare IRIS(CRDS) with IRMS

Sample ID	Average (‰)	$\sigma$	$\Delta\text{IRMS-CRDS}$ (‰)			
			Minimum	Maximum	Average	
$\delta^{18}\text{O}$	KWS-N1	-5.21	0.05	0.10	0.10	0.05
	KWS-N2	-8.57	0.07	0.00	0.13	-0.02
	KWS-D	-12.23	0.06	0.02	0.10	0.03
$\delta^2\text{H}$	KWS-N1	-46.08	0.19	0.63	1.11	0.88
	KWS-N2	-56.86	0.25	0.01	1.00	0.66
	KWS-D	-87.56	0.22	0.00	0.40	-0.04

Lis *et al.*, (2008)의 11시간동안 160회 시료주입 결과 얻어진  $\delta^{18}\text{O}$ 와  $\delta^2\text{H}$ 의 표준편차인 0.16 ‰, 0.29 ‰ 보다는  $\delta^{18}\text{O}$ 가 보다 우수하게 나타난다. 168회 시료주입이 이루어지는 동안  $\delta^{18}\text{O}$ 는 전반적으로 45회에서 90회, 105회에서 130회 구간에서 미세한 분석값의 증감 경향이 나타났으나 전반적으로 방향성을 갖는 변화는 관찰되지 않는다.  $\delta^2\text{H}$ 의 경우 이전시료인 KWS-D에 의한 잔류효과의 영향으로 초기에서 15회를 중심으로 그 이전에 일정량 증가의 경향성을 보이지만 그 이후 뚜렷한 경향성은 관찰되지 않았다.  $\delta^{18}\text{O}$ 을  $\pm 0.1$  ‰,  $\delta^2\text{H}$ 을  $\pm 1.0$  ‰로 참값에 대한 상한과 하한을 구분하였을 때, 168회의 시료주입과정에서  $\delta^{18}\text{O}$ 은 총 27회,  $\delta^2\text{H}$ 은 총 1회 해당범위를 벗어났다. 하지만 IRMS를 통한 참값이 갖는 오차범위( $\delta^{18}\text{O} = \pm 0.05$  ‰,  $\delta^2\text{H} = \pm 1.2$  ‰)와 시료 개수를 기준으로 분석된 마지막 4회

분석값 중 가장 낮은 표준편차를 보이는 3개 값을 평균했을 때 모두 해당범위를 만족한다는 점에서 광학특성에 따른 변동성은 매우 낮으며 분석을 진행하는데 있어 신뢰성과 분석값에 대한 정확성을 보증할 수 있을 것으로 판단된다(Fig. 5).

위의 결과를 바탕으로 동일조건에서 VSMOW2, GISP, SLAP2를 표준시료로, KWS-N1, KWS-N2, KWS-D를 분석시료로 설정하여 KWS-N1, KWS-N2, KWS-D의 순서로 6차례 분석한 후 그 대푯값을 IRMS의 분석결과와 비교했을 때,  $\delta^{18}\text{O}$ 는 최대 0.13 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 는 최대 1.11 ‰의 차이를 보였으나 평균적으로  $\delta^{18}\text{O}$ 는 0.05 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 는 0.88 ‰ 이내에서 차이를 보이며 IRMS와 비교했을 때 유사한 수준의 분석 오차를 나타냄을 확인 할 수 있었다(Table 3). 따라서 WS-CRDS를 이용한 물의 안정동위원소 분석은 변동성



의 특이성이 관찰되지 않는 시간범위 내에서 높은 분석값에 대한 정확도를 갖는다고 판단된다.

4.2. 직선성 검사(Linearity test)

보정을 위해 사용되는 표준시료들을 통해 계산되어지는  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ 의 직선성(Linearity)은 분석시료를 보정하는데 있어서 정확한 보정을 위해 안정동위원소 분석에 있어 매우 중요시된다. 표준시료의 직선성은 설정한 표준시료의 참값과 분석된 값을 바탕으로  $R^2$ (R-square)를 통해 확인 할 수 있으며, 분석시료는 표준시료의 참값과 분석된 값의 기울기(slope)와 절편(intercept)을 이용해 보정되어진다.  $R^2$ 는 1에 가까울수록 높은 직선성을 보인다고 판단할 수 있으며 이때 표준시료의 오차범위가 작을수록 높은 직선성이 보장된다. 기울기와 절편은 표준시료가 가지고 있는 이전시료에 의한 잔류효과, WS-CRDS의 광학 공동의 안정성과 광학 공동에 들어가는 시료의 양 등 분석기기의 고유특성에 따른 영향이 크게 작용하므로 각 시료 당 주입횟수와 양, 표준시료의 오차범위에 따른 영향은 분석시료의 보정에 있어 고려되어야한다.

WS-CRDS의 직선성을 파악하고자 1차 표준물질과 2차 표준물질을 이용하여 높은 동위원소 조성에서 낮은 동위원소 조성 순으로 3개 조합을 설정하여 각각의  $R^2$ (R-square)와 기울기, 절편을 구해보았다(Fig. 6). 모든 분석은 동일조건에서 한 시료당 8회 주입이 이루어지게 설정하여 진행하였다. 3개 조합의 표준시료들의

$\delta^{18}\text{O}$ 와  $\delta^2\text{H}$ 의 직선성은 모두  $R^2$ 가 0.999 이상의 높은 직선성이 나타나 이전 시료에 의한 잔류효과 영향이 적은 것으로 판단할 수 있었다.

시료 주입량의 영향은 일반적으로 기기설계의 프로토콜(protocol)과 연관된 문제로 분석기기마다 최적의 분석조건을 의한 특성의 시료 주입량이 요구된다(Lis *et al.*, 2008). WS-CRDS의 경우 광학 공동 내 권장되는  $\text{H}_2\text{O}$  농도는 16,000 ppm에서 25,000 ppm으로 5  $\mu\text{L}$  Syringe를 기준으로 시료주입량을 대략 1.5  $\mu\text{L}$ 에서 2.4  $\mu\text{L}$ 로 설정했을 때이며 주입하는 시료량에 따른 광학 공동 내  $\text{H}_2\text{O}$  농도는 정비례하여 증가한다. Brand *et al.* (2009)는 해당하는  $\text{H}_2\text{O}$  농도범위에서  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ 의 조성 변동특성이 가장 낮은 변화폭이 나타나는 것으로 보고한 바 있다. 이에 권장되는 광학 공동 내 농도 범위내에서 KWS-N2와 GISP를 표준시료, KWS-N1과 KWS-D를 분석시료로 각 6차례 분석된 값을 가지고 시료 주입량에 따라 분석값의 보정에는 어떠한 영향을 미치는지 파악해 보았다.

1.5  $\mu\text{L}$ 에서 2.4  $\mu\text{L}$  사이의 시료 주입량에 변화에 따른 표준시료와 분석시료의 실측값의 표준편차는 KWS-N1의  $\delta^{18}\text{O}$ 은 0.09 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 은 0.3 ‰이며 KWS-D의  $\delta^{18}\text{O}$ 은 0.07 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 은 0.22 ‰로 변화가 거의 나타나지 않으며, 표준시료를 이용한 보정되어진 값 역시 시료 주입량의 변화에 관계없이 오차범위  $\delta^{18}\text{O}$ 을  $\pm 0.1$  ‰,  $\delta^2\text{H}$ 을  $\pm 1.0$  ‰을 기준으로 IRMS에 대등하는 값을 보여주었다(Fig. 7). KWS-N1과 KWS-D의

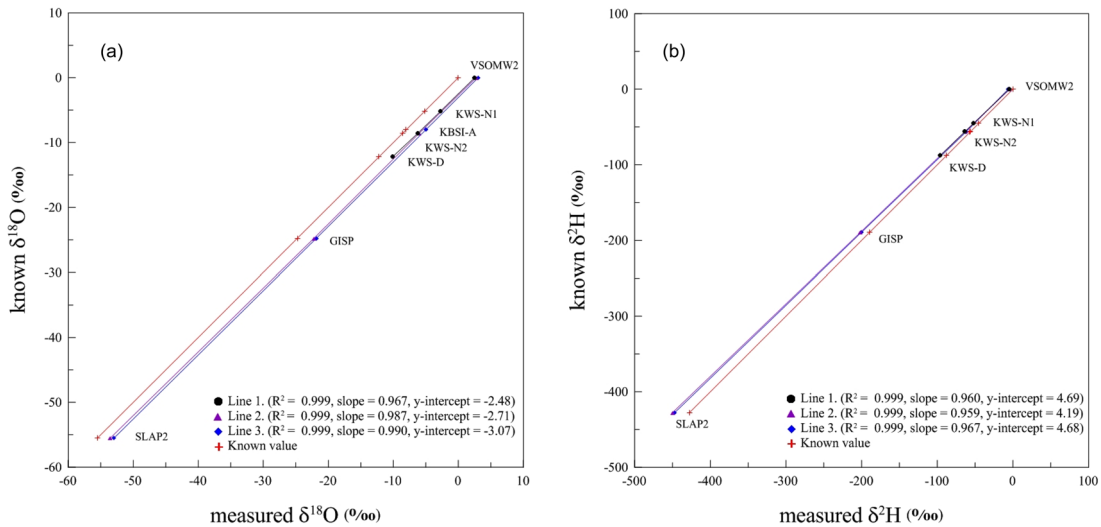
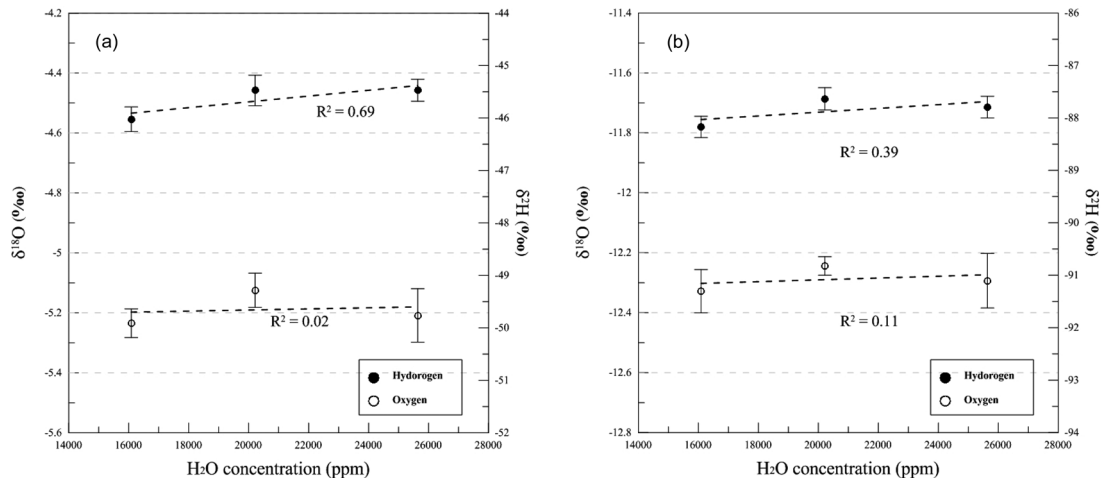


Fig. 6. The linearity at different isotopic composition of (a)  $\delta^{18}\text{O}$  and (b)  $\delta^2\text{H}$ , line 1. = VSMOW2 - KWS\_N1 - KWS\_N2 - KWS\_D, line 2. = VSMOW2 - KWS\_N2 - GISP - SLAP2, line 3. = VSMOW2 - KBSI-A - GISP - SLAP2.



**Fig. 7.** Dependence of H<sub>2</sub>O concentration and isotope ratio results upon the sample injection volume. linearity of measured δ<sup>18</sup>O and δ<sup>2</sup>H as a function of water fraction in the sample gas flowing through the ring-down cavity. (a) variation of δ<sup>18</sup>O and δ<sup>2</sup>H of KWS-N1 according to sample injection volume, (b) variation of δ<sup>18</sup>O and δ<sup>2</sup>H of KWS-D according to sample injection volume.

6차례 분석값의 평균과 표준편차를 바탕으로 시료 주입량에 따른 광학 공동 내 주입된 H<sub>2</sub>O 농도와 δ<sup>18</sup>O와 δ<sup>2</sup>H 조성 변화 간에는 δ<sup>18</sup>O와 δ<sup>2</sup>H의 조성차를 고려했을 때 두 시료 모두 권장되는 H<sub>2</sub>O 농도범위 내에서는 큰 경향성이 나타나지 않는다고 판단된다.

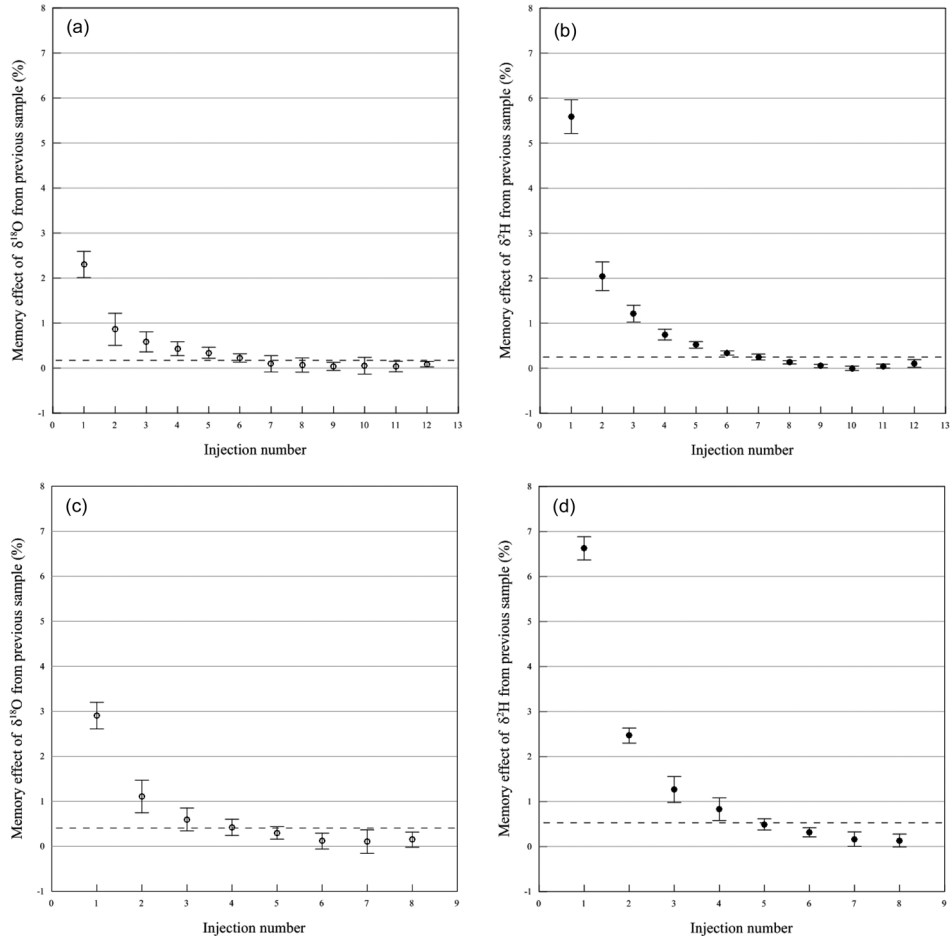
#### 4.3. 잔류 효과(Memory effect)

잔류 효과(Memory effect)란 크게 이전 시료의 동위원소 조성이 다음 시료를 분석하는데 영향을 미치는 것을 의미한다. IRMS를 이용한 안정동위원소 분석의 경우 물이 갖는 끈적거리(Stickiness) 성질 때문에 이전의 시료가 주사기나 광학 공동, 이동관(transfer tubing) 등에 일부 흡착이 일어날 수 있으며, 이는 분석하고자 하는 시료와 혼합되어 분석값에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Morrison *et al.*, 2001; Lis *et al.*, 2008). OA-ICOS 방식의 분석기에서 발생하는 잔류 효과에 대해서는 Lis *et al.*, (2008)와 IAEA, (2009)에 의해 평가된바 있다. 이들은 반복 분석 시 초기 2회는 이전 시료의 영향이 큰 것으로 판단하고 자료로 활용하지 않은 것이 좋다고 제안하였다. 이후의 실제 연구사례에서는 초기 3회를 제외하는 방법을 적용하였다 (Lyon *et al.*, 2009; Birkel *et al.*, 2010). WS-CRDS 방식에 대해서는 Gupta *et al.*, (2009)는 δ<sup>18</sup>O는 초기 3회에서 잔류 효과가 거의 없어지지만, δ<sup>2</sup>H는 약간 더 잔류 효과가 큰 것으로 보고하였다. 그러나 δ<sup>2</sup>H도 이전 시료의 값을 기준으로 4번째 주입에

서 1.5 % 정도의 오차를 보여주어 실제 적용에서 초기 3회를 제거하면 큰 문제가 없는 것으로 볼 수 있다. 예를 들어 연속된 시료간의 δ<sup>2</sup>H 값 차이를 40 % 이하로 유지한다면 이러한 잔류 효과는 최대 0.6 %의 오차를 유발하는 정도이다.

잔류 효과에 영향을 주는 가장 큰 요소는 연속된 시료의 분석에 있어 이전에 분석된 시료와 분석되는 시료간의 서로 다른 δ<sup>18</sup>O와 δ<sup>2</sup>H 조성차이다. 따라서 한 시료 당 몇 회의 시료주입을 통해 잔류효과를 최소화할 수 있는지 파악하는 것은 미지의 시료분석에 있어 분석의 오류를 최소화할 수 있다. 이를 통해 WS-CRDS를 이용한 동위원소 조성 분석에 있어 시료 당 주입횟수에 따른 최적의 표준시료의 배치와 미지의 시료의 분석에 있어 재분석 유무를 판단할 수 있는 기준을 마련할 수 있다.

WS-CRDS에 나타나는 이전 시료의 영향을 알아보기 위해 VSMOW2, GISP, SLAP2를 표준시료로 설정하여 각 5회에 걸쳐 SLAP2에서 KBSI-B, VSMOW2에서 GISP로 넘어갈 때 나타나는 잔류 효과를 파악해 보았다(Fig. 8). 이때 한 시료당 시료의 주입횟수는 12회 이하로 설정하여 분석과정에서 증발에 의한 영향을 최소화하였다(IAEA, 2009). SLAP2와 KBSI-B의 조성차이는 δ<sup>18</sup>O가 58.3 ‰, δ<sup>2</sup>H가 401.5 ‰, VSMOW2와 GISP의 조성차이는 δ<sup>18</sup>O가 24.76 ‰, δ<sup>2</sup>H가 189.5 ‰로 5회 평균값을 기준으로 δ<sup>18</sup>O는 2회에서 3회, δ<sup>2</sup>H는 4회 만에 조성차이가 1 % 이하로 떨어졌



**Fig. 8.** The system memory of previous water((a) and (b) SLAP2 to KBSI-B, (c) and (d) VSMOW2 to GISP), expressed as a percentage of the previous sample, for both oxygen((a) and (c)) and hydrogen((b) and (d)). Error bars are standard deviations(n=5) of multiple determinations for each of injections. Below the dotted line means the  $\delta^{18}\text{O}$ (0.1‰) and  $\delta^2\text{H}$ (1‰) error range of true value.

다(Fig. 8). 하지만 해당 주입횟수에서의 보정된 값은  $\delta^{18}\text{O} = \pm 0.1 \text{ ‰}$ ,  $\delta^2\text{H} = \pm 1 \text{ ‰}$ 란 실제 값의 분석 오차를 만족하지 못했다. SLAP2와 KBSI-B의 경우 개별 시료주입횟수로만 따진다면 실제 값의 분석오차를 기준으로  $\delta^{18}\text{O}$ 와  $\delta^2\text{H}$ 은 7회, 연속된 시료주입횟수를 기준으로 3회 평균값을 대푯값으로 취할 경우  $\delta^{18}\text{O}$ 와  $\delta^2\text{H}$ 은 8회 만에 해당 기준을 만족하였다. 이에 반해 상대적으로  $\delta^{18}\text{O}$ 와  $\delta^2\text{H}$ 의 조성차이가 작은 VSMOW2와 GISP의 경우 개별 시료주입횟수로  $\delta^{18}\text{O}$ 은 4회,  $\delta^2\text{H}$ 은 5회 만에 실제 값의 분석오차 기준을 만족하였다. 시료주입횟수를 기준으로 연속된 2개 분석값의 평균을 대푯값으로 취할 경우  $\delta^{18}\text{O}$ 은 5회,  $\delta^2\text{H}$ 은 6회, 연속된 3개 분석값의 평균을 대푯값으로 취할 경우

$\delta^{18}\text{O}$ 은 6회,  $\delta^2\text{H}$ 은 7회 만에 해당 기준을 만족하였다.

연속된 3개 분석값의 평균을 대푯값으로 취할 경우 이전 시료와의 동위원소 조성 차이에 따른 잔류효과의 영향범위는 1회 시료주입 당  $^{18}\text{O}$ 는 12.82 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 는 58.82 ‰ 이하로, 이를 기준으로 잔류효과의 영향이 나타나는 시료 주입횟수를 구분하고 대푯값의 선정시 제외시켜야 정확한 동위원소 조성을 구할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4.4. 분석 정밀도 결정

WS-CRDS 방식을 이용한 동위원소 조성 분석의 정밀도를 제시하기 위해 총 4회에 걸쳐 VSMOW2, SLAP2를 보정용 표준시료로 사용하여 서로 다른 동위

**Table 4.** Replicate analysis of two samples with known isotopic compositions in four separate sequences using VSMOW2 and SLAP2 as calibration standards

Sample ID	2012-03-08		2012-03-12		2012-03-16		2012-03-19		All data	$\Delta$ IRMS-CRDS
	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	Mean ( $\sigma$ )	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	Mean ( $\sigma$ )	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	Mean ( $\sigma$ )	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	Mean ( $\sigma$ )	Mean ( $\sigma$ )	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
KWS-N1	-5.11		-5.25		-5.11		-5.17			0.00
	-5.11	-5.14	-5.23	-5.20	-5.15	-5.12	-5.13	-5.16	-5.16	
	-5.17	(0.04)	-5.20	(0.06)	-5.13	(0.02)	-5.15	(0.05)	(0.05)	
	-5.18		-5.11		-5.09		-5.25			
KWS-N2	-8.41		-8.62		-8.52		-8.54			-0.04
	-8.48	-8.50	-8.64	-8.61	-8.62	-8.56	-8.51	-8.54	-8.55	
	-8.55	(0.06)	-8.56	(0.03)	-8.57	(0.05)	-8.55	(0.02)	(0.06)	
	-8.54		-8.61		-8.53		-8.57			
KWS-D	-12.12		-12.24		-12.19		-12.13			-0.03
	-12.24	-12.17	-12.23	-12.22	-12.18	-12.14	-12.18	-12.14	-12.17	
	-12.10	(0.07)	-12.23	(0.03)	-12.10	(0.05)	-12.07	(0.05)	(0.06)	
	-12.22		-12.17		-12.10		-12.18			
KWS-N1	$\delta^2\text{H}(\text{‰})$	Mean ( $\sigma$ )	$\delta^2\text{H}(\text{‰})$	Mean ( $\sigma$ )	$\delta^2\text{H}(\text{‰})$	Mean ( $\sigma$ )	$\delta^2\text{H}(\text{‰})$	Mean ( $\sigma$ )	Mean ( $\sigma$ )	$\delta^2\text{H}(\text{‰})$
	-45.86		-45.24		-45.81		-46.02			0.50
	-45.96	-45.82	-45.19	-45.22	-45.69	-45.80	-46.12	-45.97	-45.70	
	-45.77	(0.12)	-45.24	(0.02)	-45.99	(0.13)	-45.90	(0.12)	(0.31)	
-45.68		-45.21		-45.73		-45.85				
KWS-N2	-56.90		-56.04		-56.62		-57.06			0.31
	-56.59	-56.61	-55.82	-56.16	-56.21	-56.44	-57.03	-56.84	-56.51	
	-56.61	(0.23)	-56.83	(0.46)	-56.65	(0.23)	-56.65	(0.23)	(0.37)	
	-56.35		-55.94		-56.29		-56.63			
KWS-D	-87.63		-87.06		-87.20		-88.00			-0.31
	-87.28	-87.35	-86.86	-86.92	-87.38	-87.26	-87.68	-87.63	-87.29	
	-87.44	(0.25)	-86.77	(0.13)	-87.23	(0.09)	-87.48	(0.28)	(0.32)	
	-87.05		-86.99		-87.22		-87.35			

원소 조성의 3개 시료(KWS-N1, KWS-N2, KWS-D)를 각 4차례 분석하였다(Table 4). 이때 모든 시료는 8회 주입하였으며, 마지막 4개의 분석자료 중 가장 낮은 표준편차를 갖는 3개 분석값의 평균을 대푯값으로 취하였다. 모든 분석은 장비를 48시간 이상 가동을 정지한 후 재차 기기를 가동하여 분석이 시행되어 졌다.

WS-CRDS 방식을 통한 정밀도 분석결과 동일일자의 각 시료 당 표준편차는  $\delta^{18}\text{O}$ 는 최소 0.02 ‰에서 최대 0.07 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 는 최소 0.02 ‰에서 최대 0.46 ‰의 산포정도를 보였다. 4차례 분석된 각 시료의 모든 분석값에 대한 표준편차는  $\delta^{18}\text{O}$ 는 최소 0.05 ‰에서

최대 0.06 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 는 최소 0.31 ‰에서 최대 0.37 ‰로  $\delta^{18}\text{O}$ 의 재현성이  $\delta^2\text{H}$ 에 비해 우수함을 알 수 있다. 동일일자의 각 시료 당  $\delta^{18}\text{O}$ 와  $\delta^2\text{H}$  평균값은 IRMS를 통해 분석된 값을 기준으로  $\delta^{18}\text{O}$ 은  $\pm 0.1$  ‰,  $\delta^2\text{H}$ 은  $\pm 1$  ‰의 분석오차를 만족하였다. 또한 4차례 분석된 각 시료의 모든 분석값에 대한 평균값도  $\delta^{18}\text{O}$ 은 최대 0.04 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 은 최대 0.5 ‰ 이하의 값 차이를 보여 WS-CRDS를 이용한 동위원소 분석의 정확성이 IRMS에 필적할만한 분석 수준을 가지고 있음을 파악할 수 있었다.

## 5. 결 론

세계적으로 물 안정동위원소는 지하수의 함양, 유동, 혼합 등을 파악하기 위해 널리 활용되는 도구 중 하나로 질량분석법(IRMS)을 이용하여 동위원소 조성 분석이 이루어져왔다. 최근에는 IRMS방법의 제한점을 극복하기 위해 동위원소 조성 차이에 따른 레이저의 분광특성을 이용한 IRIS 측정방법이 개발되었고 이미 상당한 발전이 이루어졌다. 국내에서는 최근에 수개의 기관에 OA-ICOS와 WS-CRDS 방식의 IRIS 분석법을 이용한 장비들이 도입되어 액상과 기상의 시료에 대해  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  등의 측정이 수행되고 있다.

WS-CRDS를 이용한 액체상태 물의 안정동위원소 분석기의 성능을 평가하기 위해 다양한 분석조건에서  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ 에 대해 1차 표준물질과 2차 표준물질을 이용하여 분석값의 변동성, 잔류효과, 지표성능실험을 진행하였다. 변동성의 경우 동일 시료에 대해 24시간 내에서 뚜렷한 경향성은 나타나지 않았으며, 분석값의 변동은 IRMS의 통상적인 분석오차내임을 확인할 수 있었다. 연속분석에서 이전시료와의 동위원소 조성 차이에 따른 잔류효과는 시료의 배치와 시료 주입횟수 변동을 통해 분석값에 대한 오차를 최소화 할 수 있었다. 또한 동일 시료를 가지고 4차례에 걸쳐 교차분석을 실시하였을 때 IRMS에 의해 분석된 값과의 차이는  $\delta^{18}\text{O}$ 은 최대 0.04 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 은 최대 0.5 ‰ 이하로 IRMS가 갖는 분석오차를 고려했을 때 매우 높은 정확성을 확보한 것으로 판단된다. 또한 지표성능 실험에서 나타난 표준편차는  $\delta^{18}\text{O}$ 은 최대 0.06 ‰,  $\delta^2\text{H}$ 은 최대 0.37 ‰이하로 IRMS보다 대등하거나 우수한 재현성이 확보되었다고 할 수 있다.

WS-CRDS와 같은 IRIS 분석방식의 경우 기존의 IRMS에 비해 전처리과정이 단순하고, 유지 관리가 용이하며,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  등의 안정동위원소를 현장에서 측정 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이러한 장점을 잘 활용한다면 앞으로 많은 분야의 연구에서 물의 안정동위원소 분석과 관련하여 IRIS 기반의 장비가 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 사 사

이 연구는 한국지질자원연구원의 주요사업인 '수리생태학적 기법을 활용한 수권 경계면에서 물질 순환 평가 기술 개발 (13-3211-2)' 과제의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Barthold, F.K., Wu, J., Vache, K.B., Schneider, K., Frede, H.G. and Breuer, L. (2010) Identification of geographic runoff sources in a data sparse region: hydrological processes and the limitations of tracer-based approaches. *Hydrological Processes*. v.24, p.2313-2327.
- Bear, D.S., Paul, J.B., Gupta, M. and O'Keefe, A. (2002) Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v.75, p.261-265.
- Berden, G., Peeters, R. and Meijer, G. (2000) Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, v.19, p.565-607.
- Berman, E.S.F., Gupta, M., Gabrielli, C., Garland, T. and Mc-Donnell, J.J. (2009) High-frequency field deployable isotope analyzer for hydrological applications. *Water Resources Research*, v.45, W10201.
- Bigeleisen, J., Perlman, M.J. and Prosser, H. (1952) Conversion of hydrogenic materials for hydrogen to isotopic analysis. *Analytical Chemistry*, v.24, p.1356-1357.
- Birkel, C., Duun, S.M., Tetzlaff, D. and Soulsby, C. (2010) Assessing the value of high-resolution isotope tracer data in the stepwise development of a lumped conceptual rainfall-runoff model. *Hydrological Processes*, v.24, p.2335-2348.
- Birkel, C., Duun, S.M., Tetzlaff, D. and Soulsby, C. (2011) Using lumped conceptual rainfall-runoff models to simulate daily isotope variability with fractionation in a nested mesoscale catchment. *Advances in Water Resources*, v.34, p.383-394.
- Brand, W.A., Geilmann, H., Crosson, E.R. and Rella, C.W. (2009) Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry: a case study on  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of pure water samples and alcohol/water mixture. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v.23, p.1879-1884.
- Broxton, P.D., Troch, P.A. and Lyon, S.W. (2009) On the role of aspect to quantify water transit times in small mountainous catchments. *Water Resources Research*. v.45, W08427.
- Chesson, L.A., Bowen, G.J. and Ehleringer, J.R. (2010) Analysis of the hydrogen and oxygen stable isotope ratios of beverage waters without prior water extraction using isotope ratio infrared spectroscopy. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v.24, p.3205-3213.
- Crosson, E.R. (2008) WS-CRDS: Precision trace gas analysis and simplified stable isotope measurements. *American Laboratory*, v.40, p.37-41.
- Clark I. and Fritz, P. (1997) *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, NewYork, 328p.
- Epstein, S. and Mayada, T.K. (1953) Variations of O-18 content of waters from natural sources. *Geochimica et cosmochimica acta* 4.5, p.213-224.
- Gehre, M., Höfling, R., Kowski, P. and Strauch, G. (1996) Sample preparation device for quantitative hydrogen

- isotope analysis using chromium metal. *Analytical Chemistry*, v.68, p.4414-4417.
- Gupta, P., Noone, D., Galewsky, J., Sweeney, C. and Vaughn, B.H. (2009) Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v.23, p.2534-2542.
- Hendry M.J. and Wassenaar L.I. (2009) Inferring heterogeneity in aquitards using high-resolution  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  profiles. *Ground Water*, v.47, p.639-645.
- IAEA. (2009) Laser Spectroscopy Analysis of Liquid Water Samples for Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes. Performance Testing and Procedures for Installing and Operating the LGR DT-100 Liquid Water Isotope Analyzer, International Atomic Energy Agency, Vienna, ISSN p.1018-5518.
- Kerstel, E. and Gianfrani, L. (2008) Advances in laser-based isotope ratio measurements: Selected applications. *Applied Physics B*, v.92, p.439-449.
- Lis, G., Wassenaar, L.I. and Hendry, M.J. (2008) High-Precision Laser Spectroscopy D/H and  $18O/16O$  Measurements of Microliter natural Water Samples. *Analytical Chemistry*, v.80, p.287-293.
- O'Keefe, A. and Deacon, D.A.G. (1988) Cavity ringdown optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instruments*, v.59, p.2544-2551.
- O'Keefe, A., Scherer, J.J. and Paul, J.B. (1999) CW integrated cavity output spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v.307, p.343-349.
- Lee, K.S. and Lee, I. (1996) Discussions about Sample Preparation Techniques for Oxygen and Hydrogen Isotope Analysis. *The Korean Society of Economic and Environmental Geology*, v.29, p.207-214.
- Lyon, S.W., Desilets, S.L.E. and Troch, P.A. (2009) A tale of two isotopes: differences in hydrograph separation for a runoff event when using  $\delta D$  versus  $\delta^{18}O$ . *Hydrological Processes*, v.23, p.2095-2101.
- Morrison, J., Brockwell, T., Merren, T., Fourel, F. and Phillips, A.M. (2001) On-line high-precision stable hydrogen isotopic analyses on nanoliter water samples. *Analytical Chemistry*, v.73, p.3570-3575.
- Morville, J., Romanini, D., Kachanov, A.A. and Chenevier, M. (2004) Two schemes for trace detection using cavity ringdown spectroscopy. *Applied Physics B*, v.78, p.465-476.
- Moyer, E.J., Sayres, D.S., Engel, G.S., St.Clair, J.M., Keutsch, F.N., Allen, N.T., Kroll, J.H. and Anderson, J.G. (2008) Design considerations in high-sensitivity off-axis integrated cavity output spectroscopy. *Applied Physics B*, v.92, p.467-474.
- Paul, J.B., Lapson, L. and Anderson, J.G. (2001) Ultra-sensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment. *Applied Optics*, v.40, p.4904-4910.
- Penna, D., Stenni, B., Sanda, M., Wrede, S., Bogaard, T.A., Gobbi, A., Borga, M., Fischer, B.M.C., Bonazza, M. and Charova, Z. (2010) On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for  $\delta^2H$  and  $\delta^{18}O$  isotopic analysis. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, v.14, p.1551-1566.
- Scherer, J.J., Paul, J.B., O'Keefe, A. and Saykally, R.J. (1997) Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy: History, Development, and Application to Pulsed Molecular Beams. *Chemical Reviews*, v.97, p.25-51.
- Singleton, G.R., Coplen, T.B., Qi, H. and Lorenz, J.M. (2009) Laser-based stable hydrogen and oxygen analyses: How reliable can measurement results be?. EGU. General Assembly April 19-24.
- Socki, R.A., Romanek, C.S. and Gibson, E.K. (1999) On-line technique for measuring stable oxygen and hydrogen isotopes from microliter quantities of water. *Analytical Chemistry*, v.71, p.2250-2253.
- Wahl, E.H., Fidric, B., Rella C.H., Koulikov, S., Kharlamov, B., Tan, S., Kachanov, A.A., Richman, B.A., Crosson, E.R., Paldus, B.A., Kalaskar, S. and Bowling, D.R. (2006) Applications of cavity ring-down spectroscopy to high precision isotope ratio measurement of  $^{13}C/^{12}C$  in carbon dioxide. *Isotopes in environmental and health studies*, v.42, p.21-35.
- Wassenaar, L.I., M.J. Hendry, V.L. Chostner, and G.P. Lis. (2008) High resolution pore water  $\delta^2H$  and  $\delta^{18}O$  measurements by  $H_2O(liquid)-H_2O(vapor)$  equilibration laser spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, v.42, p.9262-9267.
- Wassenaar, L.I., Van Wilgenburg, S.L., Larson, K. and Hobson, K.A. (2009) A groundwater isoscape ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ) for Mexico. *Journal of Geochemical Exploration*, v.102, p.123-136.
- West, A.G., Goldsmith, G.R., Brooks, P.D. and Dawson, T.E. (2010) Discrepancies between isotope ratio infrared spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry for the stable isotope analysis of plant and soil waters. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v.24, p.1948-1954.
- Zhao, L., Xiao, H., Zhou, J., Wang, L., Cheng, G., Zhou, M., Yin, L. and McCabe, M.F. (2011) Detailed assessment of isotope ratio infrared spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry for the stable isotope analysis of plant and soil waters. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v.25, p.3071-3082.

2013년 7월 29일 원고접수, 2013년 9월 21일 1차수정, 2013년 11월 19일 게재승인