

Article

<https://doi.org/10.7850/jkso.2022.27.3.144>
pISSN : 1226-2978 eISSN : 2671-8820

초저온 냉각 트랩을 결합한 비활성기체 동위원소 희석 질량분석 시스템의 제작

홍봉재¹ · 신동엽¹ · 박기홍² · 함도식^{3*}¹부산대학교 해양학과 대학원생, ²극지연구소 해양연구본부 책임연구원, ³부산대학교 해양학과 부교수

Development of a Noble Gas Isotope Dilution Mass Spectrometric System Combined with a Cryogenic Cold Trap

BONGJAE HONG¹, DONGYOUNG SHIN¹, KEYHONG PARK² AND DOSHIK HAHM^{3*}¹Graduate Student, Department of Oceanography, Pusan National University, Busan 46241, Korea²Principle Research Scientist, Division of Ocean Sciences, Korea Polar Research Institute, Incheon 21990, Korea³Associate Professor, Department of Oceanography, Pusan National University, Busan 46241, Korea*Corresponding author: hahm@pusan.ac.kr

Editor Jeomshik Hwang

Received 17 June 2022; Revised 1 August 2022; Accepted 5 August 2022

ABSTRACT

비활성기체는 화학적, 생물학적 반응을 하지 않는 보존적인 특성을 가지고 있어 해양에서 수온과 염분 변화, 기체 주입, 해수의 혼합과 빙하 용해수의 분포와 같은 물리적인 변화의 추적자로 활용되고 있다. Ne, Ar과 Kr을 정밀하게 분석하기 위해 사중극자 질량 분석기, 고진공 전처리 라인, 초저온 냉각 트랩과 동위원소 표준기체로 구성된 분석 시스템을 제작했다. 고진공 라인은 시료의 용존 기체를 추출하여 동위원소 표준기체와 혼합하는 시료추출부, 합금 물질을 이용하여 반응성 기체를 제거하고 초저온 냉각 트랩으로 비활성기체를 기화점에 따라 분별 증류하는 기체 준비부, 비활성기체를 원소별로 측정하는 기체 측정부로 구성하였다. 기체준비부에 결합한 초저온 냉각 트랩은 질량분석기 내 Ar와 CO₂의 부분압을 현저히 낮추어 Ne 동위원소 분석의 오차를 감소시켰다. 동위원소 표준기체는 ²²Ne, ³⁶Ar과 ⁸⁶Kr를 혼합하여 제작하였고, 혼합 표준 기체의 원소별 양은 대기를 반복 측정하여 역동위원소 희석법으로 결정했다. 대기 평형수 반복 분석의 상대 오차는 Ne, Ar과 Kr에 대해 각각 0.7%, 0.7%, 0.4%이었다. 반복 측정한 대기 평형수의 농도와 포화 농도의 차이로 확인한 분석시스템의 정확도는 Ne, Ar, Kr에 대해 각각 0.5%, 1.0%, 1.7%이었다.

Noble gases, which are chemically inert and behave conservatively in marine environments, have been used as tracers of physical processes such as air-sea gas exchange, mixing of water masses, and distribution of glacial meltwater in the ocean. For precise measurements of Ne, Ar, and Kr, we developed a mass spectrometric system consisting of a quadrupole mass spectrometer (QMS), a high vacuum preparation line, an activated charcoal cryogenic trap (ACC), and a set of isotope standard gases. The high vacuum line consists of three sections: (1) a sample extraction section that extracts the dissolved gases in the sample and mixes them with the standard gases, (2) a gas preparation section that removes reactive gases using getters and separates the noble gases according to their evaporation points with the ACC, and (3) a gas analysis section that measures concentrations of each noble gas. The ACC attached to the gas preparation section markedly lowered the partial pressures of Ar and CO₂ in the QMS, which resulted in a reduced uncertainty of Ne isotope analysis. The isotope standard gases were prepared by mixing ²²Ne, ³⁶Ar, and ⁸⁶Kr. The amounts of each element in the mixed standard gases were determined by the reverse isotope dilution method with repeated measurements of the atmosphere. The analytical system achieved precisions for Ne, Ar, and Kr concentrations of 0.7%, 0.7%, and 0.4%, respectively. The accuracies confirmed by the analyses of air-equilibrated water were 0.5%, 1.0%, and 1.7% for Ne, Ar, and Kr, respectively.

Keywords: Noble gases, Isotope dilution mass spectrometry, Cryogenic cold trap, Neon, Argon, Krypton

1. 서론

비활성기체(He, Ne, Ar, Kr, Xe)는 질량에 따라 용해도가 증가하며, 수온, 염분에 따른 용해도의 변화 정도 역시 함께 커진다(Smith and Kennedy, 1983). 가벼운 비활성기체인 He과 Ne은 해수에서 용해도가 매우 낮고, 수온과 염분이 변화할 때 용해도의 변화가 매우 적다(Hamme and Emerson, 2004b). Ar과 Kr, Xe은 용해도가 높고 수온과 염분에 따른 용해도 변화가 크다(Weiss, 1971; Smith and Kennedy, 1983). 비활성기체는 원소별 용해도 차이와 더불어 자연환경에서 생물학적, 화학적 반응에 참여하지 않는 보존적인 성질 때문에 해양에서 발생하는 다양한 물리현상(수온과 염분 변화, 기체 주입, 해수의 혼합과 빙하 용해수 등)의 추적자로 사용되고 있다(Fig. 1; Stanley and Jenkins, 2013; Hamme *et al.*, 2019).

최신의 비활성기체 분석시스템에서는 magnetic sector mass spectrometer와 quadrupole mass spectrometer (QMS), 다수의 초저온 냉각 트랩(cryogenic cold trap)을 갖추고 분석 과정을 자동화하여 헬륨동위원소($^3\text{He}/^4\text{He}$)와 비활성기체 농도를 0.2 - 1%의 분석 정밀도로 측정한다(Stanley *et al.*, 2009). 이 분석시스템은 높은 분석 안정성을 갖고 있지만 고가 장비(magnetic sector mass spectrometer와 초저온 냉각트랩)가 필요하여 시스템 개발과 분석에 많은 비용(75만원/시료)이 든다. 비활성기체 분석 시스템의 제작과 분석 비용을 줄이기 위한 노력으로 비교적 간단한 구조와 저렴한 가격의 QMS를 이용하여 고가의 분석시스템과 대등한 분석 정밀도를 확보하려는 연구들이 지속되고 있다(Kulongoski and Hilton, 2002; Hamme and Emerson, 2004a; Sano and Takahata, 2005).

QMS를 기반으로 한 분석시스템에서는 상대적으로 기기 변동성이 큰 QMS의 단점을 보완하기 위해 동위원소 희석법(isotope dilution mass spectrometry)을 채택하고 있다. 동위원소 희석법은 동위원소 조성비를 알고 있는 동위원소 표준기체(이하 스파이크)에 시료를 섞고 스파이크-시료 혼합물의 동위원소 조성비를 측정하여 시료의 농도를 결정하는 방법이다(Guitton *et al.*, 2002). 표준물질과 시료의 검출강도를 직접 비교하여 농도를 결정하는 방법은 시간에 따른 질량분석기의 감

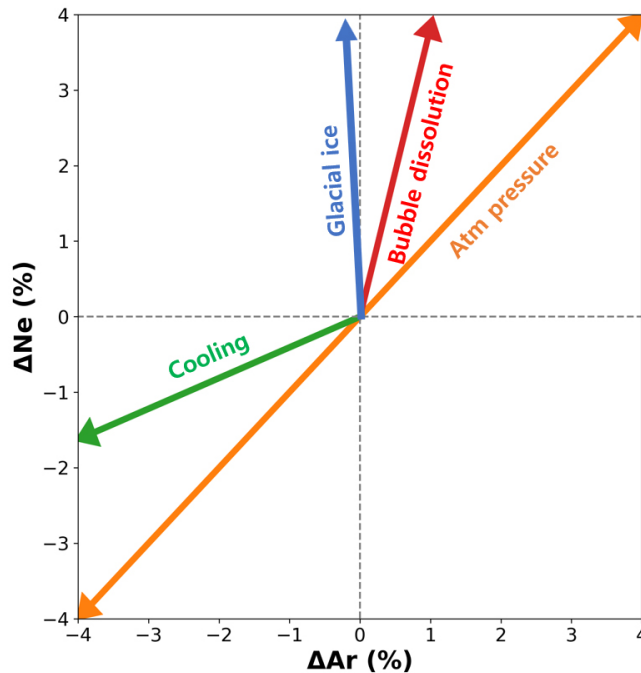


Fig. 1. Diagram showing the effect of different physical processes on saturation anomalies of Ne and Ar. Saturation anomaly of gas C is defined as $\Delta C (\%) = (C_{obs}/C_{sat} - 1) \times 100$, where C_{obs} and C_{sat} are the observed and air-saturated concentrations at the observed potential temperature and salinity. Refer to Hamme *et al.*(2019) for the explanation of each process.

도 변화에 민감하게 영향을 받지만, 동위원소 희석법은 스파이크와 시료를 함께 측정하기 때문에 질량분석기의 감도 변화가 동위원소에 동일하게 작용한다. 결과적으로 시료 농도 결정에 이용되는 동위원소 비는 질량분석기의 감도 변화에 큰 영향을 받지 않아 동위원소 희석법은 분석 오차가 적은 분석법이다. 또한, 동위원소 스파이크와 시료가 잘 혼합되어 있다면 실험 과정에서 시료 일부가 손실되더라도 비활성기체 농도를 정확하게 측정할 수 있다(Vogl and Pritzkow, 2010).

본 연구에서는 시스템 개발과 운영 비용이 적게 소요되는 QMS와 동위원소 희석법을 적용한 기존 연구들의 성과에 초저온 냉각 트랩을 추가하여 실험실에서 보다 안정적으로 해수의 비활성기체(Ne, Ar, Kr) 농도를 분석하는 시스템(이하 NG-IDQMS)을 제작했다. 초저온 냉각 트랩의 특성, 설치에 따른 개선점과 함께 진공 전처리 라인의 구성과 분석 원리, 동위원소 스파이크의 제작, 동위원소 희석법을 이용한 시료 농도 산출 과정을 자세히 기술하여 유사한 연구에 참고가 되도록 하였다.

2. 분석 시스템의 구성

2.1 진공 라인

분석시스템(Noble Gas Isotope Dilution Quadrupole Mass Spectrometer, 이하 NG-IDQMS)의 진공라인은 분석 과정 중 역할에 따라 크게 시료 추출부, 기체 준비부와 기체 측정부로 나뉜다(Fig. 2). 이 시스템은 분석에 영향을 미칠 수 있는 배경값을 낮추기 위해 시스템의 내부를 터보 펌프(TP)로 $<5 \times 10^{-7}$ Torr 를 유지한다. 시료가 들어가 분석이 이루어지는 QMS는 이온 펌프(IP)로 $<1 \times 10^{-8}$ Torr 를 유지하여 분석 시스템 내에서 잔존 기체가 없도록 한다. 시스템의 각 부분은 2개의 열전대 진

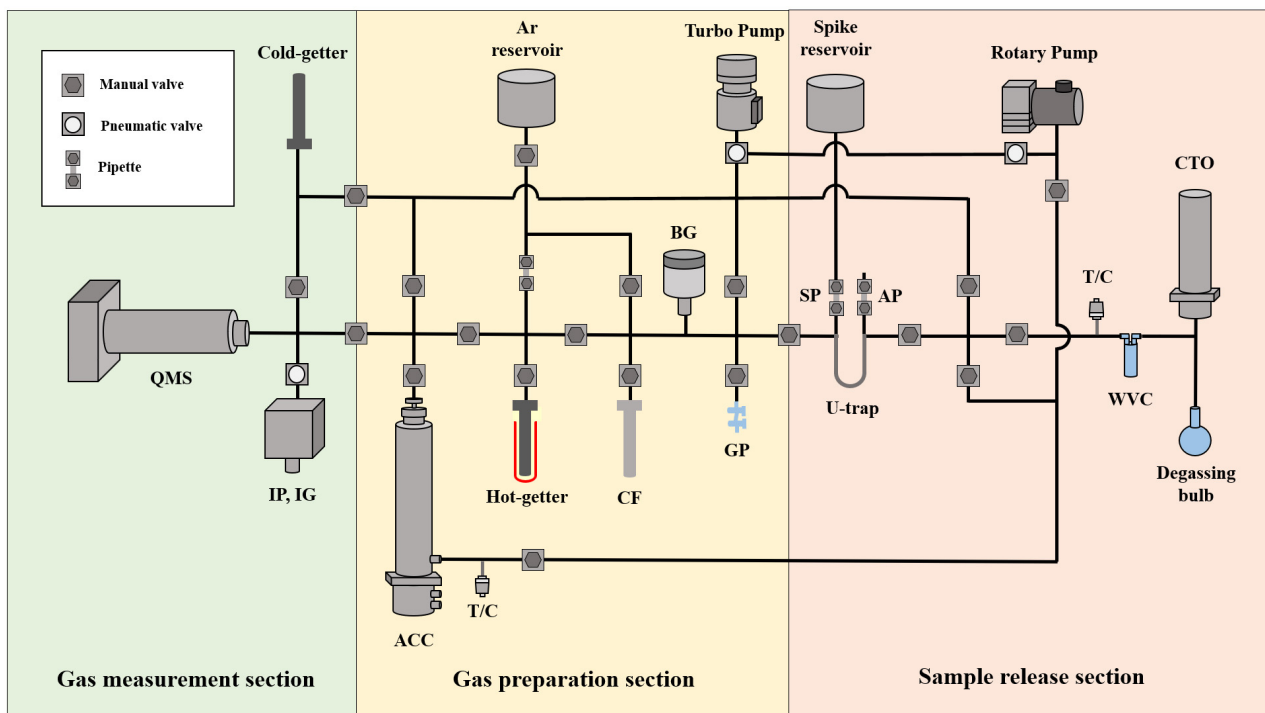


Fig. 2. Schematic of the mass spectrometric system. The system is divided into gas measurement section, gas preparation section and sample release section. CTO: copper tube opener, WVC: water vapor cryo-trap, T/C: thermocouple gauge, AP: air pipette, SP: spike pipette, GP: glass pipette, BG: Baratron gauge, CF: charcoal finger, ACC: activated charcoal cryogenic trap, IP: ionization pump, QMS: quadrupole mass spectrometer.

공계(ConvecTorr, Varian Agilent), 광역 진공계(대기압에서 10^{-9} Torr 까지 측정; WRG-S, Edwards)와 2개의 정전용량 압력계(Baratron 626A와 626C, MKS)을 사용하여 진공도를 확인한다.

2.1.1 시료 추출부

시료 추출부($\sim 360 \text{ cm}^3$)는 시료에서 기체를 추출하고 추출 기체와 스파이크를 혼합하는 역할을 한다(Fig. 2). 이 부분은 해수 시료를 진공 시스템 안에서 개방하는 구리관 오픈너(Copper tube opener, CTO), 해수 시료 내부에 있는 기체를 추출하는 유리구(degassing bulb), 수증기를 제거하기 위한 water vapor cryo-trap (WVC)와 U-trap, 표준 기체와 동위원소 스파이크를 주입하기 위한 피펫들로 구성되어 있다.

CTO는 일반적인 해수 시료와 달리 구리관에 채집되는 비활성기체 시료를 개방하기 위한 장치로 진공 시스템에 비활성기체 시료를 오염없이 주입한다(Postlethwaite, 2003). 비활성기체 분석용 구리관 시료는 냉간용접법(cold welding method)으로 채취되는데, 이 방법은 He을 포함한 기체들이 투과하지 못하는 밀폐 환경을 만들어 비활성기체 시료를 영구적으로 보관하는데 이용되고 있다(Young and Lupton, 1983). CTO 내부에 구리관 시료를 위치시키고 CTO를 진공펌프와 연결하여 고진공 상태($<1 \times 10^{-6}$ Torr)를 조성한다. 진공이 조성된 CTO는 손잡이를 돌려서 납작한 구리관의 접합부를 수직 방향으로 압력을 가해 개방한다.

비활성기체 분석을 위한 시료는 액체(해수 또는 초순수)이기 때문에 구리관이 개방되면 중력에 의해 CTO 아래의 기체 추출 유리구로 이동한다(Fig. 2). 기체 추출 유리구에 보관된 액체시료는 진공 시스템과 압력 차이로 인해 기체 용해도 평형에 이르는 방식으로 기체가 추출된다. 기체를 추출하는 부분은 액체시료를 보관하고 기체를 추출하는 역할을 하는 기체 추출 유리구와 용해도 평형에 빠르게 이르도록 돕는 막대 자석으로 구성되어 있다.

기체를 추출하는 과정에서 용존 기체 뿐만 아니라, 물 역시 분압차이로 인해 수증기 형태로 진공 시스템으로 확산된다. 진공으로 확산된 기체는 수증기가 대부분을 차지하고, 이로 인해 질량분석기에 수증기가 많이 유입되면 분석 대상의 측정을 방해할 수 있다. 이런 현상을 막기 위해 WVC를 액체 질소로 온도를 낮춘 아세톤(약 -80°C)으로 냉각하여 수증기의 대부분($>99\%$)을 제거 했다. 많은 양의 수증기가 기체 준비부로 전달되는 것을 막기 위해 CTO와 WVC 사이에는 금속 모세관(내경 $1 \text{ mm} \times$ 길이 23 mm)을 삽입했다. 이 모세관은 내경이 줄어든 진공관을 수증기가 빠르게 이동하게 함으로써 다른 기체들을 효과적으로 휩쓸어가도록 한다(Stanley *et al.*, 2009). WVC를 거친 뒤에도 남은 수증기를 추가로 제거하기 위해 U-trap을 -80°C 로 냉각하여 WVC와 함께 수증기를 한 번 더 제거한다. U-trap은 수증기를 제거하는 기능과 함께 추후 분석 과정 중 액체 질소(-196°C)로 냉각하여 Kr과 Xe을 포집하는 기능을 수행한다(Kulongoski and Hilton, 2002).

2.1.2 기체 준비부

기체 준비부는 WVC와 U-trap에서 포집되지 않은 반응성 기체를 제거하기 위한 금속게터(st2002/pill, SAES Getters), 무거운 비활성기체(Ar, Kr, Xe)을 포집하기 위한 charcoal finger (CF), 가벼운 비활성기체(He, Ne)을 포집하기 위한 activated charcoal cryo-trap (ACC; CS-204PE, Advanced Research Systems), 다른 비활성기체보다 많은 양이 존재하는 Ar을 확장하기 위한 Ar reservoir로 구성되어 있다. ACC 설치에 따른 개선 사항은 2.2 절에서 자세히 다룬다.

금속게터는 반응성 기체를 제거하는 역할을 한다. 비활성기체 분석 시 발생하는 간섭을 최소화 하고자 N_2 , O_2 의 제거 효율이 높은 st2002를 사용했다(Manning *et al.*, 2016). 분석이 진행되는 동안 약 25 g 의 금속게터를 가열(300°C)하여 반응성 기체를 제거한다. CF는 무거운 비활성기체를 포집하기 위한 장치이다. 금속게터를 지나면서 정제된 비활성기체는 분석 시 다른 원소 사이의 간섭을 최소화 하기 위해 원소에 따른 기화점 차이를 이용하여 분리한다. 기화점이 높은 무거운 비활성기체는

활성탄(activated charcoal, 6.5 g)이 들어있는 CF를 액체질소에 담귀 -196°C로 냉각하여 포집한다.

Ar은 다른 비활성기체보다 $10^3 - 10^5$ 배 많기 때문에 시료의 Ar을 QMS에 전부 넣게 되면 QMS내부 압력이 분석 가능 한도 보다 높아진다. 분석에 적절한 압력으로 Ar의 양을 줄이기 위해 Ar reservoir를 설치했다. Ar reservoir는 약 6 L의 부피를 가지고 있어 Ar reservoir로 확장하여 진공 라인 내부의 Ar 부분압을 약 2%로 낮춘다.

2.1.3 기체 측정부

기체 측정부는 정제된 비활성기체를 QMS로 측정하는 곳으로 가장 진공도가 높고, 다른 기체로부터 오염을 최소화할 수 있도록 구성되어 있다. 기체 분석 전후에 잔존 기체를 제거하는 이온펌프(Valcon Plus 20, Agilent), 분석 중 H₂를 포함한 잔존 반응성 기체를 제거하는 cold getter (st2002/pill, SAES Getters), 비활성기체를 분석하는 사중극자 질량분석기(HAL 3F RC201, Hiden Analytical)로 이루어져 있다. 시료가 분석을 위해 주입되었을 때를 제외하고 항상 이온펌프를 이용해 기체 측정부의 진공도를 높게 유지한다.

QMS 이온화원 변수인 emission current과 electron energy는 각각 1000 μ A과 70 V로 설정했다. 부분압이 높은 Ar은 Faraday cup (FC) 검출기를 사용하여 측정하였고, 나머지 비활성기체는 secondary electron multiplier (SEM) 검출기로 측정했다. SEM 전자 증폭 전압은 1200 V로 설정하였다. 검출기에서 질량 별 신호를 획득하는 시간('dwell time')은 He, Ne, Ar에 대해 1 초로, 적은 양이 존재하는 Kr과 Xe에 대해서는 10 초로 설정했다(Manning *et al.*, 2016).

2.2 초저온 냉각 트랩

기체 준비부의 일부인 ACC는 헬륨 압축기, 냉각기, 활성탄 트랩으로 구성되어 있다. 헬륨 압축기에서 압축된 He이 냉각기로 이동하여 팽창하게 되고, 이 때 냉각기에 부착된 활성탄 트랩의 온도를 5 K까지 낮출 수 있다. 활성탄 트랩 외부에는 가열기가 부착되어 있어 트랩의 온도를 정밀하게 조절할 수 있다. 비활성기체 분석 시스템에 사용된 ACC는 5 - 300 K 범위에서 온도 조절이 가능하며, 10 K 이하의 낮은 온도에서 활성탄 트랩으로 He을 포함한 모든 비활성기체를 포집할 수 있다.

ACC는 초저온 생성과 정밀한 온도 조절 기능을 이용하여 비활성기체를 기화점에 따라 분리함으로써 다른 기체의 간섭을 최소화하는데 이용된다(Lott and Jenkins, 1984). ACC를 이용해서 He과 Ne 두 비활성기체만 재방출 하기 위한 온도를 확인하고자 대기를 이용해 온도에 따른 기체 방출 실험을 진행했다. 8.5 K로 온도를 낮춘 ACC에 He과 Ne을 모두 포집하고, 10 K부터 90 K까지 5 K 간격으로 온도를 증가시켰다. 온도가 증가함에 따라 방출된 기체는 QMS로 측정하고, 측정된 검출 강도를 누적하여 모든 기체가 방출됐을 때에 대비해 온도 별 방출 비율을 계산했다(Fig. 3). 90 K의 온도에서 Ne은 모두 방출되었으며, Ne이 안정적으로 방출 될 수 있도록 120 K를 방출 온도로 설정했다.

⁴⁰Ar과 ⁴⁴CO₂는 질량이 각각 ²⁰Ne, ²²Ne의 두 배이기 때문에, 이중으로 이온화되어 ⁴⁰Ar⁺⁺과 ⁴⁴CO₂⁺⁺가 만들어지면 ²⁰Ne, ²²Ne이 과대평가될 수 있어 He, Ne 분석 시에 지속적으로 모니터링 한다. ACC 이용 여부에 따른 He과 Ne 분석 조건의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. ACC를 이용한 분석에서 Ar의 검출 강도가 ACC를 이용하지 않은 분석의 약 1%로 크게 줄어 들었다. ACC를 사용하지 않은 경우 CF에 포집되지 않고 일부 잔류하던 Ar이 질량분석기에 유입되지만, ACC를 사용하여 He과 Ne을 120 K에서 선택적으로 방출하면 대부분의 Ar이 ACC에 포집되어 있는 것으로 판단된다. ⁴⁴CO₂은 hot getter와 CF를 사용하고 ACC를 사용하지 않은 경우에 비해 검출강도가 20% 정도로 감소하였다. ACC 도입의 효과로 ⁴⁰Ar⁺⁺, ⁴⁴CO₂⁺⁺에 의한 간섭이 감소하여 13.8로 과평과되었던 ²⁰Ne/²²Ne비가 2.00으로 크게 감소하였다. ACC는 He과 Ne을 분리하는데에도 활용될 수 있어 향후 분석 대상을 He으로 확대할 경우 He과 Ne의 분석 정밀도 향상에도 기여할 것으로 예상된다.

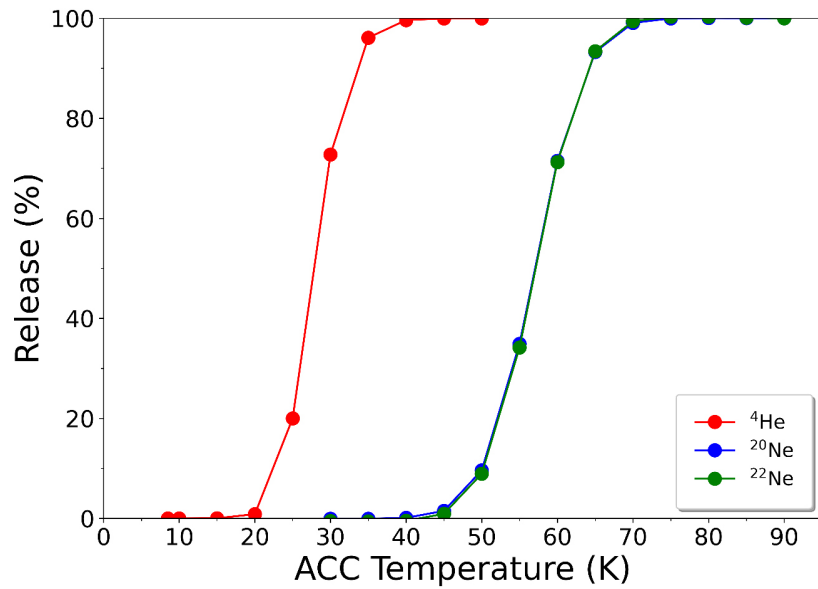


Fig. 3. Percentage of ⁴He, ²⁰Ne and ²²Ne release as a function of ACC temperature.

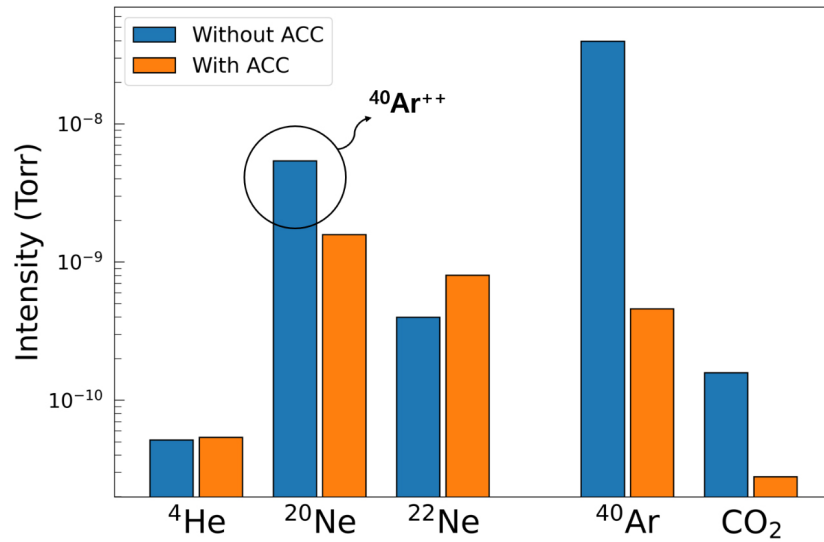


Fig. 4. The difference in intensities of He, Ne, Ar and CO₂ between Ne analyses with and without activated charcoal cryogenic trap (ACC). The intensities are from the measurements of air and isotope spike mixture. The use of the ACC markedly reduces the partial pressures of ⁴⁰Ar and CO₂ in the QMS, resulting in negligible interference by doubly charged ⁴⁰Ar (⁴⁰Ar⁺⁺) on ²⁰Ne.

2.3 혼합 동위원소 스파이크 제작과 대기 표본량 결정

시료의 Ne, Ar, Kr 농도를 한 번에 측정하기 위하여 각각 순도 71, 99.91, 99.99%의 ²²Ne, ³⁶Ar, ⁸⁶Kr 스파이크(Oak Ridge National Laboratory)를 한 스텐인리스스틸 용기(‘spike reservoir’ in Fig. 2)에 넣어 혼합 동위원소 스파이크를 제작하였다. 혼합 동위원소 스파이크를 제작하기 위해 별도의 진공라인(Fig. 5)을 구성하고, 대기와 포화상태의 해수(염분 34%, 수온 0°C)에 용존된 비활성기체와 혼합 동위원소 스파이크를 혼합하였을 때 동위원소 비가 1에 가깝도록 미터링 밸브(SS-4BMG-VCR, Swagelok)로 원소별 압력을 조절하였다. 개별 스파이크를 압력이 점차 높아지는 ⁸⁶Kr (0.65 mTorr), ²²Ne (3.6 mTorr), ³⁶Ar (6900 mTorr)의 순서로 spike reservoir에 주입했다.

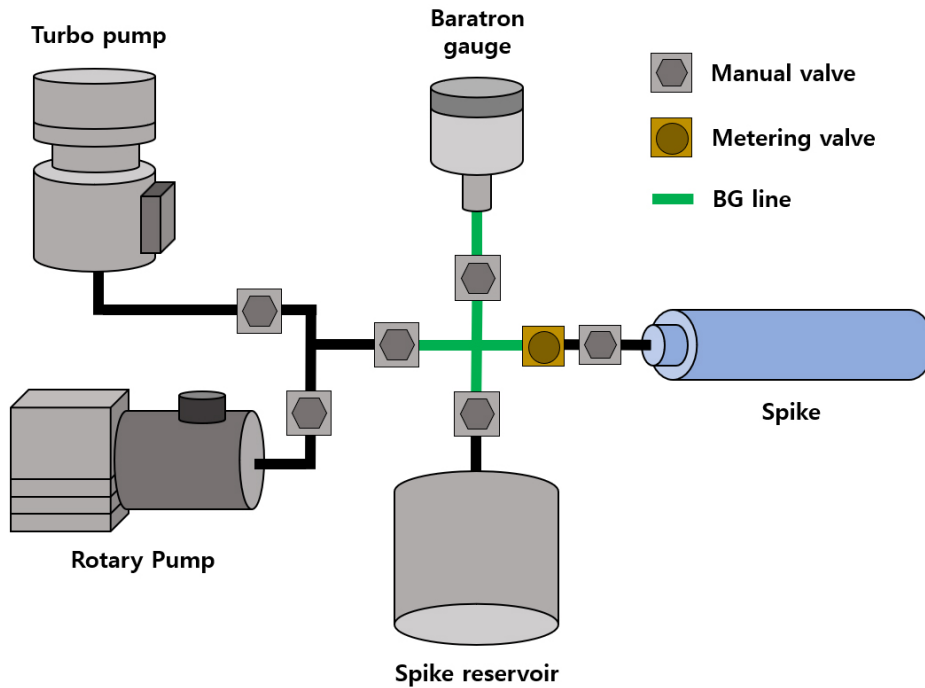


Fig. 5. Schematic of the vacuum line for mixed isotope spikes.

Table 1. The measured isotopic ratios of the air, isotope spikes and air mixed with isotope spikes

	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{84}\text{Kr}/^{86}\text{Kr}$
Air	8.59 ± 0.01	309 ± 7	3.38 ± 0.01
Spike	0.280 ± 0.001	$5.86(\pm 4.36) \times 10^{-4}$	$7.77(\pm 0.24) \times 10^{-3}$
Air + spike	2.00 ± 0.02	1.176 ± 0.001	0.352 ± 0.001

앞에서 제작한 혼합 동위원소 스파이크의 양은 동위원소 조성비가 잘 알려져 있는 대기(Ozima and Podosek, 2002)와 스파이크를 희석하고 동위원소비를 측정하여 결정할 수 있다(Table 1, 4.3절 참고). 스파이크와 희석되는 대기의 양을 정확히 계산하기 위해 대기 피펫(AP)의 부피를 결정했다. 사전에 수는 무게 측정법으로 정확하게 부피를 알고 있는 유리 피펫(GP, $0.9958 \pm 0.0005 \text{ cm}^3$)으로 표본한 대기를 AP까지 확장할 때 압력 변화를 측정하여 보일의 법칙으로 부피를 계산했다(Lu and Beaupré, 2019). 이 방법을 통해 계산한 AP의 부피는 $2.182 \pm 0.005 \text{ cm}^3$ 이었다. 대기 표본 시 주입되는 총 원자의 양(등식 (7)의 n_C)은 대기의 비활성기체 몰분율(Ne: 18.18 ppm, Ar: 0.934%, Kr: 1.14 ppm; Glueckauf, 1951)과 기온, 압력, 습도를 고려하여 계산하였다.

3. 시료 분석

3.1 시료 추출과 동위원소 혼합

해수시료가 밀봉된 구리관을 CTO에 위치시킨 뒤, 기체 추출부를 분석 가능한 수준($<1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$)의 진공도로 만들어 준다. 스파이크 피펫을 이용하여 스파이크를 기체추출부로 확장한 후 정량 표본 여부를 바라트론 게이지(BG)로 확인하였다. 동위원소 스파이크가 균일하게 확장된 후, CTO 내부의 구리관시료를 개방하여 해수시료(~ 40 g)를 시료 추출 유리구로 이

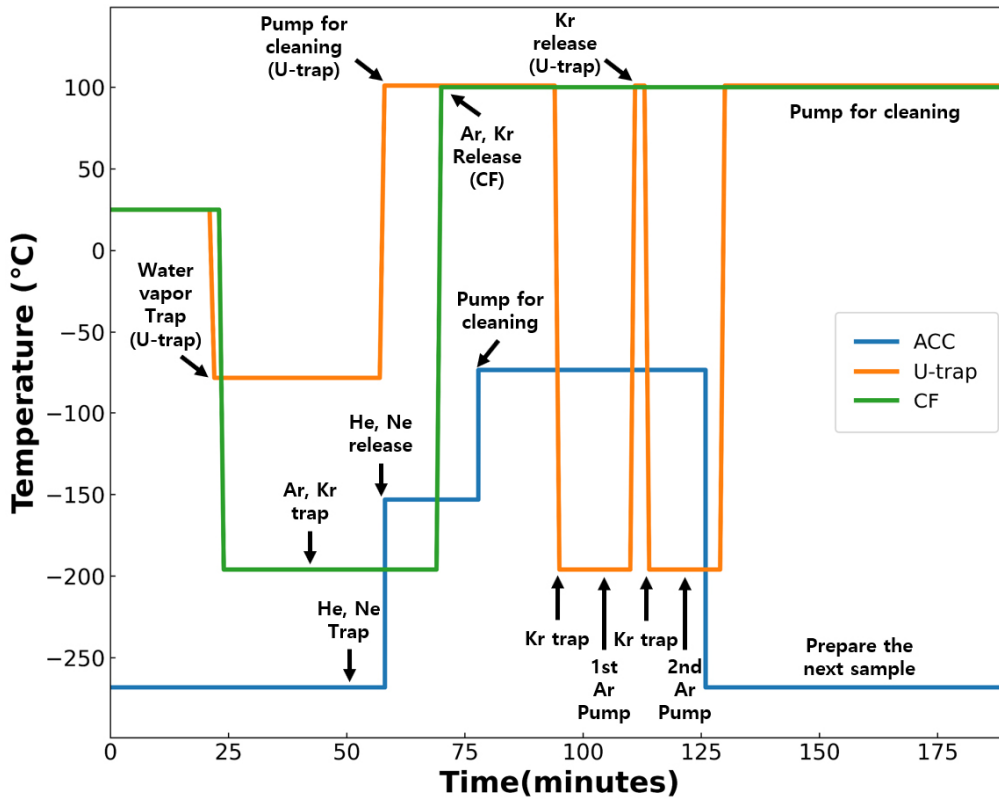


Fig. 6. Temperature change of the traps during analysis. The arrows indicate trapping and releasing of gases. Refer to Fig. 2 for the locations of the traps.

동시켰다. 기체 추출부의 낮은 압력으로 인해 해수 시료 내부의 기체가 진공라인으로 추출되는데, 이 때 추출에 소요되는 시간을 줄이기 위해서 시료 추출 유리구 내에 막대 자석을 넣어 해수를 저어줬다. 시료의 추출 과정 중에 CTO와 일부 진공라인을 가열(약 60°C)해서 진공라인에서 기체 혼합이 활발히 일어나도록 했다.

액체 시료로부터 추출된 기체에는 다량의 수증기와 N_2 , O_2 를 포함한 반응성 기체가 비활성기체와 혼합되어 있다. WVC와 U-trap을 액체질소로 냉각한 아세톤(-78°C)에 5분 동안 담궈 수증기를 제거하였다(Fig. 6). WVC와 U-trap를 거치면서 수증기가 제거된 기체 시료는 hot getter (300°C)에 20분 동안 노출하여 남아 있는 반응성기체를 제거하였다.

WVC, U-trap을 거치면서 정제된 시료는 비활성기체 원소 별로 나누어 분석하기 위해 두 가지 트랩을 이용해 분리한다. 먼저 액체질소로 온도를 낮춘 CF (-196°C; Fig. 6)를 개방하여 혼합기체 중 무거운 비활성기체를 BG의 압력이 더 이상 감소하지 않을 때까지(7분) 포집한다. CF에서 포집되지 않는 가벼운 비활성기체(He, Ne)는 8.5 K의 온도에서 5분 동안 ACC에 포집했다(Fig. 6). ACC는 가벼운 비활성기체와 함께 진공라인에 잔존하는 기체를 포집하는데, 가벼운 비활성기체가 방출될 정도의 온도(120 K)에서는 잔존 기체가 방출되지 않기 때문에 다른 기체에 의한 간섭을 최소화하는데 기여한다(2.2 절 참고).

3.2 He과 Ne 분석

ACC 상단의 밸브를 잠근 상태에서 120 K로 온도를 올려 포집되어 있는 He과 Ne을 방출한 후 상단 밸브를 열어 기체 측정부로 확장했다(Fig. 3). 이 때, 기체 측정부의 이온펌프는 진공라인과 차단하며 가벼운 비활성기체의 검출 강도를 최대화하기 위해서 ACC와 기체 측정부 두 부분만 연결하고 다른 진공 라인과의 연결은 차단했다. 기체 측정부로 확장된 기체 시료를

cold getter에 노출하여 H₂를 포함한 잔존 반응성 기체를 제거했다. 3분이 경과한 후 QMS 이온화원의 필라멘트를 켜고 SEM 검출기로 약 10분 동안 He과 Ne을 측정했다.

가벼운 비활성기체를 분석할 때는 ⁴He, ²⁰Ne, ²²Ne 뿐만 아니라 분석에 영향을 미칠 수 있는 ⁴⁰Ar과 CO₂을 함께 측정했다. ⁴⁰Ar과 CO₂가 이중 이온화되면 질량 대 전하 비(m/z)가 20과 22로 ²⁰Ne과 ²²Ne의 검출 강도 결정에 간섭 요인으로 작용한다 (Niedermann *et al.*, 1993). 시료의 주입없이 QMS 잔존 기체 분석을 통해 결정한 ⁴⁰Ar⁺⁺/⁴⁰Ar⁺과 CO₂⁺⁺/CO₂⁺의 비는 각각 4%, 0.4% 가량이었고, 시료 분석 시 ⁴⁰Ar과 CO₂의 부분압을 고려하면 이중 이온화에 따른 ²⁰Ne과 ²²Ne의 검출 강도 증가는 0.1%와 0.3%로 분석 오차보다 낮게 유지되었다.

3.3 Ar, Kr-Xe 분리와 분석

He, Ne 분석을 하는 동안 CF를 끓는 물을 이용하여 100°C로 높여서 포집되어 있던 Ar, Kr과 Xe을 방출했다. CF의 무거운 비활성기체가 모두 방출되면 U-trap을 액체질소에 담귀 Kr과 Xe을 5분 동안 포집했다. U-trap에 포집되지 않고 남아 있는 Ar을 QMS 분석에 적절한 양으로 줄이기 위해 Ar reservoir로 확장시켜 저장했다. 일부 Ar이 Kr, Xe과 함께 U-trap에 포집되어 있기 때문에 U-trap을 다시 100°C로 가열한 뒤 재냉각시켜 U-trap에 포집된 Ar을 추가로 방출시킨 후, 터보 펌프를 이용해 제거했다. 이 과정에서 Ar 시료의 일부(<1%)이 소실되지만 동위원소 희석법을 이용하기 때문에 Ar 농도 결정에는 영향을 주지 않는다.

Kr과 Xe이 포집되어 있는 U-trap을 100°C로 높여 Kr과 Xe을 방출한 뒤 hot getter를 이용해 3분 동안 반응성 기체를 한 번 더 제거한 뒤, 이온 펌프를 차단하고 Kr과 Xe을 기체 측정부로 주입했다. He과 Ne 분석 요령과 마찬가지로 cold getter를 이용하여 H₂를 제거 한 뒤, ⁸⁴Kr, ⁸⁶Kr, ¹²⁹Xe과 ¹³²Xe을 QMS의 SEM 검출기로 측정했다. 스파이크가 갖추어져 있지 않아 정밀한 분석에 어려움이 있었던 Xe의 농도는 이번 연구에서 보고하지 않았다. Kr과 Xe이 측정되는 동안 Ar reservoir를 제외한 진공 라인을 진공펌프를 이용해 잔존 기체들을 제거했다.

Kr과 Xe의 분석이 종료된 후, Ar의 분석을 진행했다. Ar reservoir에 인접한 피펫을 이용하여 Ar의 일부(약 300분의 1)를 표본하여 QMS로 확장했다. 다른 비활성기체에 비해 부분압이 높은 Ar의 동위원소는 FC 검출기를 이용해서 측정했다.

4. 자료처리

4.1 비활성기체 측정

QMS에서는 ⁴He, ²⁰Ne, ²²Ne, ³⁶Ar, ⁴⁰Ar, ⁸⁴Kr, ⁸⁶Kr, ¹²⁹Xe과 ¹³²Xe을 측정했다. QMS를 이용해 기체를 측정할 때, 기체 이온화(gas ionization)가 지속적으로 발생하고 이온화된 기체가 검출기로 전달되어 손실됨에 따라 시간에 따른 기체 검출 강도(gas intensity)가 선형적으로 감소한다. 기체의 손실 이전 검출 강도(time zero value)를 계산하기 위해 분석 시간과 검출 강도에 대해 선형 회귀 분석법을 사용했다(Fig. 7; Kulongoski and Hilton, 2002). 시료를 주입한 뒤 QMS의 이온화원을 가동 하는데, 이온화원 가동 직후에는 작동하지 않는 동안 흡착된 기체들이 재방출되기 때문에 검출 강도가 안정적이지 않다. 이러한 이유로 이온화원 가동 직후의 검출 신호(n = 5 - 10)는 제외하고 선형 회귀분석을 했다.

4.2 바탕값 보정

비활성기체 동위원소 측정에 진공 라인에 잔존하는 기체의 영향을 보정하기 위해서 바탕값(line blank)을 측정했다. 시료

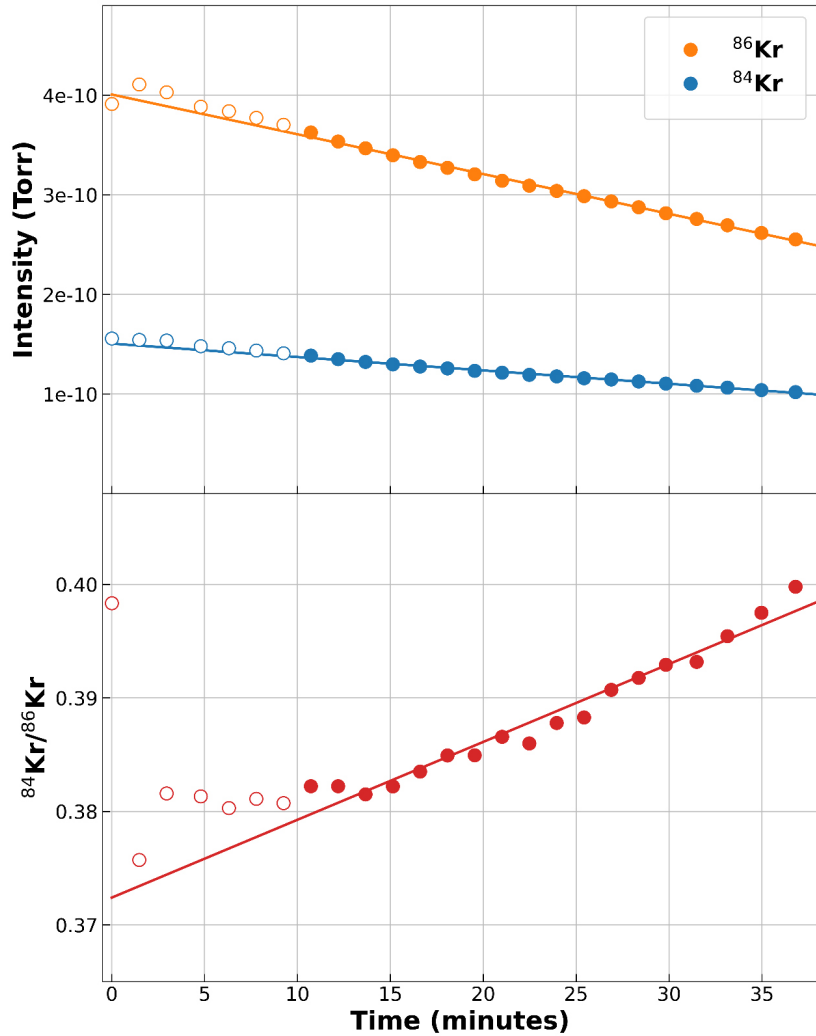


Fig. 7. An example of Kr measurements for air-equilibrated water spiked with ^{86}Kr . The intensities of ^{84}Kr and ^{86}Kr and the ratio of $^{84}\text{Kr}/^{86}\text{Kr}$ at the start of the measurement are determined as the intercepts (at $t = 0$) of the linear regression lines. The first 10-minute data points (open circles) are excluded from linear regression.

와 스파이크를 주입하지 않고 동일한 측정 과정을 거쳐 결정된 바탕값은 ^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{40}Ar , ^{84}Kr , ^{86}Kr 에 대해 각각 시료 검출 강도의 0.4, 0.1, 0.01, 0.7, 0.2, 0.06% 수준이었다. 바탕값을 보정한 동위원소비는 아래 Ar 동위원소비 보정 예와 동일한 식으로 결정하였다(Kulongoski and Hilton, 2002).

$$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{corrected}} = \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{measured}} \times \frac{(1-m)}{(1-n)} \quad (1)$$

위 식에서 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{measured}}$ 와 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{corrected}}$ 은 각각 측정 동위원소 비와 보정된 동위원소 비이며, m과 n은 동위원소별 검출 강도에 대한 바탕값의 비율이다.

$$m = \frac{{}^{40}Ar_{blank}}{{}^{40}Ar_{measured}} \quad (2)$$

$$n = \frac{{}^{36}Ar_{blank}}{{}^{36}Ar_{measured}} \quad (3)$$

${}^{40}Ar_{blank}$ 은 바탕값의 검출 강도, ${}^{40}Ar_{measured}$ 은 시료의 검출 강도이다. 표준 기체(대기), 동위원소 스파이크, 스파이크와 시료 혼합물의 동위원소 비는 모두 식 (1)을 이용하여 보정했다.

4.3 시료의 농도 계산

시료(A)와 스파이크(B)의 혼합물을 AB라고 하면, AB에 있는 동위원소 x, y의 비는 원자 수(n)와 동위원소 분율(f)로 다음과 같이 표현된다(Vogl and Pritzkow, 2010):

$$R_{AB} = \frac{n_A \cdot f_{x,A} + n_B \cdot f_{x,B}}{n_A \cdot f_{y,A} + n_B \cdot f_{y,B}} \quad (4)$$

R_{AB} 는 AB 안에 있는 자연 시료에서 가장 풍부한 동위원소(x)와 스파이크에서 가장 풍부한 동위원소(y)의 비(n_x/n_y)이다. n_A 와 n_B 는 시료와 스파이크의 원자 수, $f_{x,A}$ 와 $f_{x,B}$ 는 시료와 스파이크의 동위원소 x의 분율을 의미한다. 위 식을 시료의 원자 수(n_A)에 대해 정리하여 다음 식을 얻는다.

$$n_A = n_B \times \frac{R_B - R_{AB}}{R_{AB} - R_A} \times \frac{f_{y,B}}{f_{y,A}} \quad (5)$$

시료의 원자 수(n_A) 계산에 필요한 스파이크의 원자 수(n_B)를 결정하기 위해 흔히 역동위원소 희석법(reverse isotope dilution method)을 사용한다. 역 동위원소 희석법에서는 양과 동위원소비를 정확히 알고 있는 표준 기체(C)를 시료(A) 대신에 스파이크와 혼합하여 스파이크의 원자 수(n_B)를 계산한다.

$$n_B = n_C \times \frac{R_C - R_{BC}}{R_{BC} - R_B} \times \frac{f_{y,C}}{f_{y,B}} \quad (6)$$

표준 기체(대기)와 시료(해수)의 동위원소 구성 비율이 같은 경우(즉, $f_{y,C} = f_{y,A}$), 식 (5)와 식 (6)을 결합하여 다음과 같이 단순화할 수 있다.

$$n_A = n_C \times \frac{R_C - R_{BC}}{R_{BC} - R_B} \times \frac{R_B - R_{AB}}{R_{AB} - R_A} \quad (7)$$

대기가 해수에 녹는 과정에 발생하는 동위원소 분별은 매우 작아 $f_{y,C}$ 와 $f_{y,A}$ 가 동일하다는 가정에 따른 오차는 0.1%이하 (Seltzer *et al.*, 2019)로 동일 시료 반복 분석의 오차(>0.4%)보다 작다. 본 연구에서는 단순화된 식 (7)을 이용하여 시료의 원자수를 결정했고, 이를 해수의 무게로 나누어 시료의 농도(mol kg^{-1})를 계산했다.

5. 분석 시스템의 정밀도와 정확도

시스템의 정확도와 정밀도를 확인하기 위해, 대기와 포화도 평형 상태에 도달한 초순수를 제작했다. 향온 수조 (RW3-2025, Jeio Tech)를 이용하여 수온을 일정하게 유지하면서 수조의 초순수가 시료 채취용 구리관을 통해 순환되도록 하였다. 수조에 교반기(BDC250, Caframo)를 설치하여 초순수를 대기와 포화도 평형 상태에 도달하도록 저어 주었다. 동시에 Oxygen optode (4531, Aanderaa)를 수조에 설치하여 Ar과 유사한 확산계수를 지닌 O_2 의 농도 변화를 모니터링하였고, O_2 농도가 포화도 평형에 이르도록 충분한 시간(약 48시간)이 경과한 후 구리관의 시료를 냉간용접으로 밀봉하였다. 시료 채취 당시의 수온, 기압, 상대 습도(24.9°C , 1001.5 hPa , 35.9%)를 고려하여 대기 평형수(air equilibrated water; 이하 AEW)의 Ne, Ar과 Kr의 포화 농도를 계산하였다(‘Expected’ in Table 2; Weiss and Kyser, 1978; Hamme and Emerson, 2004b).

AEW를 4회 반복 분석한 결과를 Table 2에 제시하였다. 반복 분석한 농도의 표준 편차는 Ne, Ar, Kr에 대해 각각 0.7%, 0.7%, 0.4%로 NG-IDQMS의 분석 정밀도는 선행 연구와 비슷한 수준이었다(Table 3). AEW 농도의 평균과 계산한 포화 농도와의 차이는 Ne, Ar, Kr에 대해 각각 0.5%, 1.0%, 1.7%로 NG-IDQMS의 정확도 역시 Sano and Takahata(2005) 등 선행 연구와 비슷하였다.

Table 2. The concentrations of Ne, Ar and Kr in deionized water equilibrated with air at temperature of 24.9°C , atmospheric pressure of 1001.5 hPa , and relative humidity of 35.9%

	Ne ($10^{-9} \text{ mol kg}^{-1}$)	Ar ($10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$)	Kr ($10^{-9} \text{ mol kg}^{-1}$)
AEW 1	8.253	1.275	2.865
AEW 2	8.207	1.287	2.891
AEW 3	8.097	1.299	2.866
AEW 4	8.194	1.290	2.880
Average	8.188	1.288	2.876
Expected	8.231	1.301	2.827
Precision	0.7%	0.7%	0.4%
Accuracy	0.5%	1.0%	1.7%

Table 3. Comparison of isotope dilution mass spectrometric systems for the analysis of noble gases

Reference	Purification	Analyte	Precision
Kulongoski and Hilton(2002)	getter and 77 K charcoal trap	He, Ne, Ar, Kr, Xe	0.1 – 0.9%
Hamme and Emerson(2004b)	getter and 77 K charcoal trap	Ne	0.13%
Sano and Takahata(2005)	getter and 77 K charcoal trap	He, Ne, Ar, Kr, Xe	0.4 – 0.9%
This study	getter and 8.5 K charcoal trap	Ne, Ar, Kr	0.4 – 0.7%

6. 결 론

보존적 추적자로 해양의 다양한 물리 현상을 분해하는데 활용되고 있는 비활성기체를 정밀하게 분석하기 위해 질량분석 시스템을 제작하였다. 고진공 전처리 라인에 초저온 냉각 트랩을 설치하여 Ne 동위원소 측정에 간섭하는 Ar와 CO₂의 부분 압을 현저히 낮추었고, ²²Ne, ³⁶Ar, ⁸⁶Kr 을 혼합한 동위원소 스파이크를 제작하여 동위원소 희석법으로 Ne, Ar, Kr의 농도를 결정하였다. 대기 평형수 반복 분석의 상대 오차는 Ne, Ar과 Kr에 대해 0.4 - 0.7%였으며, 대기 평형수 분석으로 확인한 Ne 과 Ar, Kr의 정확도는 각각 0.5%과 1.0%, 1.7%였다. 향후 ³He과 ¹²⁸Xe 동위원소 스파이크를 추가하여 모든 비활성기체를 분석할 수 있는 시스템으로 개선할 예정이다.

사 사

이 연구는 과학기술정보통신부 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2020R1A2C1009440)과 해양수산부 재원으로 극지연구소의 지원(PE22110)을 받아 수행되었음.

참고문헌(References)

- Glueckauf, E., 1951. The composition of atmospheric air. In *Compendium of Meteorology*, Springer, 3-10 pp.
- Guillon, J., F. Grand, L. Magat, M. Désage and A. Francina, 2002. Continuous flow isotope ratio mass spectrometry for the measurement of nanomole amounts of ¹³CO₂ by a reverse isotope dilution method. *Journal of mass spectrometry*, **37**(1): 108-114.
- Hamme, R.C. and S.R. Emerson, 2004a. Measurement of dissolved neon by isotope dilution using a quadrupole mass spectrometer. *Marine chemistry*, **91**(1-4): 53-64.
- Hamme, R.C. and S.R. Emerson, 2004b. The solubility of neon, nitrogen and argon in distilled water and seawater. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **51**(11): 1517-1528.
- Hamme, R.C., D.P. Nicholson, W.J. Jenkins and S.R. Emerson, 2019. Using noble gases to assess the ocean's carbon pumps. *Annual Review of Marine Science*, **11**: 75-103.
- Kulongoski, J. and D. Hilton, 2002. A quadrupole-based mass spectrometric system for the determination of noble gas abundances in fluids. *Geochem. Geophys. Geosyst*, **3**(6): 1.
- Lott, D.E. and W.J. Jenkins, 1984. An automated cryogenic charcoal trap system for helium isotope mass spectrometry. *Review of Scientific Instruments*, **55**: 1982-1988.
- Lu, X. and S.R. Beaupré, 2019. Optimized volume determinations and uncertainties for accurate and precise manometry. *Radiocarbon*, **61**(4): 1077-1089.
- Manning, C.C., R.H. Stanley and D.E. Lott III, 2016. Continuous measurements of dissolved Ne, Ar, Kr, and Xe ratios with a field-deployable gas equilibration mass spectrometer. *Analytical chemistry*, **88**(6): 3040-3048.
- Niedermann, S., T. Graf and K. Marti, 1993. Mass spectrometric identification of cosmic-ray-produced neon in terrestrial rocks with multiple neon components. *Earth and Planetary Science Letters*, **118**(1-4): 65-73.
- Ozima, M. and F.A. Podosek, 2002. *Noble gas geochemistry*. Cambridge University Press, UK.
- Postlethwaite, C.F., 2003. Developing a tool for evaluating the role of seasonal sea ice in deep-water formation. Ph.D. Thesis, University of Southampton, UK.
- Sano, Y. and N. Takahata, 2005. Measurement of noble gas solubility in seawater using a quadrupole mass spectrometer. *Journal of Oceanography*, **61**: 465-473.

- Seltzer, A.M., F.J. Pavia, J. Ng and J.P. Severinghaus, 2019. Heavy noble gas isotopes as new constraints on the ventilation of the deep ocean. *Geophysical Research Letters*, **46**(15): 8926-8932.
- Smith, S. and B. Kennedy, 1983. The solubility of noble gases in water and in NaCl brine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**(3): 503-515.
- Stanley, R.H.R. and W.J. Jenkins, 2013. Noble Gases in Seawater as Tracers for Physical and Biogeochemical Ocean Processes. In *The Noble Gases as Geochemical Tracers*, edited by Burnard, P., pages 55-79. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Stanley, R.H.R., B. Baschek, D.E. Lott and W.J. Jenkins, 2009. A new automated method for measuring noble gases and their isotopic ratios in water samples. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **10**(5).
- Vogl, J. and W. Pritzkow, 2010. Isotope dilution mass spectrometry —A primary method of measurement and its role for RM certification. *MAPAN*, **25**: 135-164.
- Weiss, R.F. and T.K. Kyser, 1978. Solubility of krypton in water and sea water. *Journal of Chemical And Engineering Data*, **23**(1): 69-72.
- Weiss, R.F., 1971. Solubility of helium and neon in water and seawater. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **16**(2): 235-241.
- Young, C. and J. Lupton, 1983. An ultratight fluid sampling system using cold-welded copper tubing. *Eos Trans. AGU*, **64**: 735.